

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Física de Materiales

**Nuevas contribuciones al estudio y optimización
del registro y fijado de hologramas de volumen
en cristales de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ para aplicaciones en
dispositivos ópticos**

Tesis para optar al grado de

Doctor en Ciencias Físicas

presentado por

Emilio José Ambite Molina

Madrid, Septiembre de 2012

ÍNDICES

Índice

| | |
|--------------|----|
| Introducción | 13 |
|--------------|----|

Conceptos teóricos y antecedentes

| | |
|---|----|
| 1. El niobato de litio | 17 |
| 1.1 Crecimiento | 19 |
| 1.2 Estructura cristalina | 21 |
| 1.3 Propiedades del niobato de litio | 22 |
| 1.3.1 Propiedades ópticas | 22 |
| 1.3.2 Efecto fotovoltaico de volumen | 24 |
| 1.3.3 Otros efectos | 26 |
| 1.4 Defectos puntuales | 26 |
| 1.4.1 Defectos intrínsecos | 27 |
| 1.4.2 Defectos extrínsecos | 29 |
| 1.4.2.1 El hierro en niobato de litio | 31 |
| 1.4.2.2 El hidrógeno en niobato de litio | 32 |
| 1.5 Aplicaciones | 34 |
| 2. El efecto fotorrefractivo | 37 |
| 2.1. Introducción | 39 |
| 2.2. Modelos teóricos | 41 |
| 2.3 Caracterización por el método holográfico | 44 |
| 2.3.1 Hologramas no estacionarios | 48 |
| 2.3.2 Difracción por hologramas de volumen | 49 |
| 2.3.3 Configuraciones geométricas de la técnica holográfica | 50 |
| 2.3.3.1 Geometría de transmisión | 50 |
| 2.3.3.2 Geometría de reflexión | 52 |
| 2.3.4 Dependencia angular de la eficiencia de difracción para ambas | |

| | |
|---|----|
| geometrías | 54 |
| 2.4 Cinéticas de grabado y borrado | 57 |
| 2.5 Figuras de mérito de materiales fotorrefractivos | 58 |
| 2.6 Aplicaciones del efecto fotorrefractivo | 60 |
| 3. Fijado y revelado de hologramas en niobato de litio | 65 |
| 3.1 Introducción | 67 |
| 3.2 El fijado secuencial | 67 |
| 3.2.1 Descripción teórica | 68 |
| 3.3 El fijado simultáneo | 72 |
| 3.3.1 Descripción teórica | 73 |
| 3.4. El Revelado | 74 |
| 3.4.1. Descripción teórica | 75 |
| 3.5. Caída térmica del holograma fijado | 79 |
| 4. Teoría del grabado holográfico con estabilización activa | 81 |
| 4.1 Introducción | 83 |
| 4.2 Propagación de haces luminosos en materiales fotorrefractivos. Mezcla de dos ondas | 84 |
| 4.3 Grabado holográfico estabilizado | 86 |
| 4.3.1. Modulación de fase | 87 |
| 4.3.2 Control del desfase φ | 91 |

Bases experimentales

| | |
|--------------------------------------|----|
| 5. Técnicas experimentales | 93 |
| 5.1. Preparación de muestras | 95 |
| 5.2. Caracterización de las muestras | 95 |

| | |
|--|---------|
| 5.2.1. Determinación del estado de reducción | 96 |
| 5.2.2. Determinación de la concentración de hidrógeno | 97 |
| 5.2.3. Determinación de la concentración de otras impurezas | 98 |
| 5.3. Tratamientos térmicos | 98 |
| 5.4 Montaje experimental holográfico | 100 |
| 5.4.1. Elementos comunes de los sistemas holográficos utilizados | 100 |
| 5.4.2. Montaje experimental holográfico sin estabilización activa | 102 |
| 5.4.3. Montaje experimental holográfico estabilizado | 104 |
| 5.5 Montaje para la medida del campo fotovoltaico | 106 |
| 5.6. El programa de control con algoritmo PID | 108 |
| <i>Estudios realizados</i> | |
| 6. Efecto de los tratamientos térmicos en niobato de litio | 111 |
| 6.1 Introducción | 113 |
| 6.2 Condiciones experimentales | 113 |
| 6.3 Resultados | 114 |
| 6.3.1 Tratamientos térmicos en muestras de niobato de litio no dopadas | 114 |
| 6.3.2 Tratamientos térmicos en muestras de niobato de litio dopadas | 118 |
| 6.4. Discusión | 122 |
| 6.5 Conclusiones | 126 |
| 7. Fijado térmico de hologramas en cristales de LiNbO ₃ :Zn:Fe | 129 |
| 7.1 Introducción | 131 |
| 7.2 Detalles experimentales | 131 |
| 7.3 Resultados y discusión | 132 |
| 7.3.1 Espectros de absorción | 132 |
| 7.3.2 Fijado y revelado de los hologramas | 135 |
| 7.3.3 Tiempo de vida de los hologramas fijados | 137 |

| | |
|---|-----|
| 7.4 Conclusiones | 142 |
| 8. Efecto del campo eléctrico externo sobre hologramas fijados: Determinación del campo fotovoltaico | 145 |
| 8.1 Introducción | 147 |
| 8.2 Condiciones experimentales | 147 |
| 8.3 Resultados | 148 |
| 8.4 Discusión | 150 |
| 8.5 Conclusiones | 155 |
| 9. Grabado de hologramas estabilizado mediante un sistema digital de control PID | 157 |
| 9.1 Introducción | 159 |
| 9.2 Condiciones experimentales | 160 |
| 9.3 Consideraciones teóricas | 162 |
| 9.4 Resultados | 164 |
| 9.4.1 Geometría de reflexión | 164 |
| 9.4.2. Geometría de transmisión | 171 |
| 9.4.3 Medidas adicionales | 176 |
| 9.5 Discusión | 178 |
| 9.6 Conclusiones | 186 |
| Conclusiones finales | 189 |
| Bibliografía | 193 |
| Apéndice | 203 |

Índice de figuras

| | |
|--|-----|
| Fig. 1.1. Esquema del proceso de crecimiento | 19 |
| Fig. 1.2. Diagrama de fases del sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ en la zona de crecimiento del LiNbO_3 | 20 |
| Fig. 1.3. Estructura cristalina del LiNbO_3 | 22 |
| Fig. 1.4. Espectro de absorción en el visible de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ | 31 |
| Fig. 1.5. Espectro de absorción en el infrarrojo de LiNbO_3 | 32 |
| Fig. 1.6. Diferentes dispositivos electroópticos integrados | 35 |
| Fig. 2.1. El daño óptico distorsionando el haz en la dirección del eje c | 39 |
| Fig. 2.2. Esquema del transporte de carga en el efecto fotorrefractivo del $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ | 40 |
| Fig. 2.3. Intensidad de luz, densidad de carga, campo eléctrico y variación del índice de refracción del material debido a la presencia de un patrón no homogéneo de luz | 46 |
| Fig. 2.4. Régimen lineal y no lineal del índice de refracción debido a la modulación | 47 |
| Fig. 2.5. Haces de grabado y lectura respecto de la muestra en la geometría de transmisión | 51 |
| Fig. 2.6. Variación de η con E_S para ambas polarizaciones en geometría de transmisión | 52 |
| Fig. 2.7. Haces de grabado y lectura respecto de la muestra en la geometría de reflexión | 53 |
| Fig. 2.8. Variación de η con E_S para ambas polarizaciones en geometría de reflexión | 54 |
| Fig. 2.9. Variación angular teórica de η alrededor del ángulo de Bragg | 56 |
| Fig. 2.10 Evolución temporal de η durante el grabado y borrado de una red fotorrefractiva | 58 |
| Fig. 3.1. Evolución temporal de amplitud de carga electrónica, protónica y la resultante total para un grabado simultáneo a 170 °C | 74 |
| Fig. 3.2. Revelado en una muestra muy oxidada | 77 |
| Fig. 3.3. Revelado en una muestra reducida | 78 |
| Fig. 4.1. Esquema de la mezcla de dos ondas | 87 |
| Fig. 5.1. Esquema del montaje experimental holográfico sin estabilización activa | 103 |
| Fig. 5.2. Esquema del montaje para el grabado estabilizado en geometría de transmisión | 105 |
| Fig. 5.3. Esquema del montaje para el grabado estabilizado en geometría de reflexión | 106 |
| Fig. 5.4. Esquema del montaje para medir la variación de η con un campo eléctrico aplicado | 107 |
| Fig. 6.1. Espectro de absorción de una muestra de LiNbO_3 puro reducida y tras un tratamiento térmico en vapor de agua a 600 °C | 115 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 6.2. Tratamientos térmicos en vapor de agua para la introducción de hidrógeno en dos muestras de LiNbO_3 puro | 116 |
| Fig. 6.3. Espectros de absorción en el infrarrojo de una muestra de LiNbO_3 sometida a sucesivos tratamientos térmicos | 117 |
| Fig. 6.4. Espectros de absorción en el visible de una muestra de LiNbO_3 puro, antes y después de realizar un tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno/nitrógeno | 117 |
| Fig. 6.5 Espectros de absorción en el visible para una muestra de LiNbO_3 a la que se aplican los siguientes tratamientos: 1- en atmósfera de N_2/H_2 , 2- oxidación en aire, 3- reducción en vacío y 4- tratamiento en atmósfera de vapor de agua | 117 |
| Fig 6.6. Espectros de absorción en el infrarrojo para la misma muestra y tratamientos que en la figura anterior | 118 |
| Fig. 6.7. Espectros de absorción en el visible de nuestras muestras dopadas | 119 |
| Fig. 6.8. Espectros de absorción en el infrarrojo para: a) muestra pura y dopada con hierro, y b) muestras con impurezas inhibidoras del efecto fotorrefractivo | 120 |
| Fig. 6.9. Evolución de las bandas asociadas al hidrógeno tras varios tratamientos de reducción en las muestras de a) $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$ (#3) y b) $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Fe}$ (#7) | 121 |
| Fig. 7.1. Espectros de absorción de ambas muestras de $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Fe}$ en la región visible | 133 |
| Fig. 7.2. Espectros de absorción en la región infrarroja para ambas muestras de $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Fe}$ | 133 |
| Fig. 7.3. Descomposición en gaussianas del espectro de absorción en la región infrarroja para la muestra #2 de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Zn}$ | 134 |
| Fig. 7.4: Intensidad difractada en el revelado frente al tiempo | 136 |
| Fig. 7.5. Dependencia temporal de la raíz cuadrada de la eficiencia de difracción para la muestra #2 a 125 °C bajo iluminación con luz blanca | 138 |
| Fig 7.6. Gráfica del logaritmo neperiano de los tiempos de vida media respecto al inverso de la temperatura absoluta | 139 |
| Fig. 8.1. Espectro de absorción en la región visible para la muestra #3 | 148 |
| Fig. 8.2. Razón entre la eficiencia de difracción final y la eficiencia de difracción grabada respecto al campo eléctrico aplicado para las muestras de $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Fe}$ | 149 |
| Fig. 8.3. Razón entre la eficiencia de difracción final y la eficiencia de difracción grabada respecto al campo eléctrico aplicado para la muestra de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ | 150 |
| Fig. 8.4. Fracción revelada en función del campo eléctrico aplicado | 152 |
| Fig. 9.1. Evolución temporal de las señales del primer y segundo armónico durante un grabado estabilizado a temperatura ambiente en geometría de reflexión | 165 |

| | |
|---|-----|
| Fig. 9.2. a) Variación angular de $[I_0 - I_T(\theta)]/I_0 \approx \eta$ medida alrededor del ángulo de Bragg y la dependencia teórica de la eficiencia de difracción η . b) lo mismo que a) tras el fijado y revelado del holograma | 166 |
| Fig. 9.3. Gráfica de la evolución del desplazamiento medio de las franjas de interferencia durante el grabado estabilizado de los hologramas en geometría de reflexión | 167 |
| Fig. 9.4. a) Variación angular de $[I_0 - I_T(\theta)]/I_0 \approx \eta$ medida alrededor del ángulo de Bragg y la dependencia teórica de la eficiencia de difracción η usando franjas estacionarias. b) lo mismo que a) tras el fijado y revelado del holograma | 168 |
| Fig. 9.5. Evolución temporal de las señales del primer y segundo armónico durante un fijado simultáneo en geometría de reflexión | 169 |
| Fig. 9.6. Variación angular de la señal $[I_0 - I_T(\theta)]/I_0 \approx \eta$ medida alrededor del ángulo de Bragg, tras un doble fijado con franjas estabilizadas, seguido de un único revelado | 170 |
| Fig. 9.7. Evolución temporal de las señales del primer armónico y segundo armónico durante un grabado estabilizado a temperatura ambiente en geometría de transmisión | 171 |
| Fig. 9.8. Evolución del desplazamiento medio de las franjas durante el grabado estabilizado de los hologramas en geometría de transmisión | 172 |
| Fig. 9.9. a) Variación angular de la eficiencia de difracción para luz con polarización ordinaria medida alrededor del ángulo de Bragg para un holograma grabado a temperatura ambiente en geometría transmisión y su dependencia teórica. b) lo mismo que a) usando luz con polarización extraordinaria para la lectura | 173 |
| Fig. 9.10. a) Variación angular de la eficiencia de difracción para luz con polarización ordinaria medida alrededor del ángulo de Bragg para un holograma grabado a temperatura ambiente en geometría transmisión tras su fijado y revelado y su dependencia teórica. b) lo mismo que a) usando luz con polarización extraordinaria para la lectura | 174 |
| Fig. 9.11. a) Variación angular de la eficiencia de difracción alrededor del ángulo de Bragg medida usando luz con polarización ordinaria para un holograma producido por fijado simultáneo estabilizado. b) Lo mismo que a) usando luz con polarización extraordinaria | 175 |
| Fig. 9.10. a) Variación angular de la eficiencia de difracción para luz con polarización ordinaria medida alrededor del ángulo de Bragg para un holograma doblemente grabado y fijado, con un solo revelado y su dependencia teórica. b) lo mismo que a) usando luz con polarización extraordinaria para la lectura | 176 |
| Fig. 9.13. Evolución temporal de las señales del primer y segundo armónico durante un fijado secuencial en geometría de transmisión en un cristal de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$ | 177 |
| Fig. 9.14. Variación angular de la eficiencia de difracción medida alrededor del ángulo de Bragg para un holograma grabado a temperatura ambiente en geometría transmisión usando luz con polarización extraordinaria en una muestra de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$ | 178 |

| | |
|--|-----|
| Fig. 9.15. Comparación entre las dependencias angulares de la eficiencia de difracción entre un holograma fijado simultáneamente y uno doblemente grabado y fijado de similar cambio de índice de refracción | 183 |
| Fig. A1: Interfaz de control del programa | 205 |

Índice de tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 1.1. Índices de refracción ordinario y extraordinario para varias longitudes de onda | 23 |
| Tabla 1.2. Valores de los coeficientes no nulos del tensor electroóptico para el niobato de litio para el espectro visible y el infrarrojo cercano en pm/V | 24 |
| Tabla 1.3. Valores de los coeficientes fotovoltaicos no nulos en $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ para $\lambda = 500$ nm en unidades de pm/V | 26 |
| Tabla 1.4. Posición de los picos de absorción debido al estiramiento de los enlaces OH^- en niobato de litio con diferentes dopantes | 33 |
| Tabla 2.1. Valores de índice de refracción, coeficiente electroóptico y figura de mérito electroóptica para algunos materiales fotorrefractivos a 514.5 nm | 59 |
| Tabla 2.2. Parámetros característicos de algunos materiales fotorrefractivos. El tiempo de respuesta está tomado para una intensidad de 100 mW/cm^2 | 59 |
| Tabla 6.1. Composición y dopaje de las muestras utilizadas | 114 |
| Tabla 7.1. Valores de las energías de activación, factores preexponenciales y tiempos de caída a temperatura ambiente para ambas muestras | 139 |
| Tabla 8.1. Valores obtenidos de los parámetros fotorrefractivos de los cristales | 153 |
| Tabla 9.1. Resumen de los valores de eficiencia de difracción, cambio de índice de refracción, anchura angular del pico central y la anchura espectral equivalente del holograma de reflexión (filtro) para todas las estrategias analizadas en esta geometría | 184 |
| Tabla 9.2. Valores de cambio de índice de refracción obtenidos mediante las diferentes estrategias analizadas en geometría de transmisión | 185 |
| Tabla 9.3. Comparación de los valores de eficiencia y cambio de índice de refracción para todas las estrategias analizadas en geometría de transmisión en un cristal de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$ | 186 |

INTRODUCCIÓN

Introducción

El objetivo de esta tesis es estudiar varios aspectos del efecto fotorrefractivo en niobato de litio (LiNbO_3), en un esfuerzo por conseguir redes holográficas de alta eficiencia en este material, susceptibles de ser aplicadas en instrumentos.

Se denomina efecto fotorrefractivo al cambio del valor del índice de refracción que sufren algunos materiales al ser iluminados por una distribución de luz no uniforme. En un material no lineal convencional se requieren intensidades del orden de $1\text{MW}/\text{cm}^2$ para producir cambios apreciables del índice de refracción, sin embargo en los materiales fotorrefractivos pueden producir esos cambios con intensidades del orden de $1\text{mW}/\text{cm}^2$. En cambio, el tiempo de respuesta pasa de los 10^{-14} s de un material no lineal convencional a un rango que va de $1\text{ }\mu\text{s}$ a 10^3 s en los fotorrefractivos. No obstante, este tiempo de respuesta largo puede aprovecharse para producir redes holográficas semipermanentes. Estas redes holográficas pueden ser además fijadas térmicamente haciéndolas prácticamente permanentes. Estas propiedades permiten la posibilidad de un gran número de potenciales aplicaciones, pero para su uso comercial deben superarse algunas dificultades prácticas, como son la reproducibilidad y una eficiencia de difracción suficiente para la aplicación. El efecto fotorrefractivo también puede ser perjudicial para otro tipo de aplicaciones, como cuando se requiere la estabilidad de los modos en dispositivos de guías de onda. Cuando actúa de manera indeseable al efecto fotorrefractivo también se suele denominar daño óptico.

Entre los materiales fotorrefractivos, el primero donde se observó el efecto y el más estudiado es el LiNbO_3 . Aunque otros materiales son más sensibles o tienen menores tiempos de respuesta, el niobato de litio ofrece interesantes cualidades de alta eficiencia de difracción y estabilidad de los hologramas. Adicionalmente, se pueden obtener cristales de LiNbO_3 de buena calidad óptica con relativa facilidad. También se puede dopar con diferentes impurezas que permiten variar sus propiedades, aumentando las aplicaciones. Además es un material especialmente indicado para dispositivos holográficos permanentes, gracias al proceso de fijado térmico de hologramas. El fijado térmico se debe a la redistribución de impurezas H^+ (protones). El estudio de esta impureza, su relación con otras impurezas, y los efectos que esto tiene sobre el fijado de hologramas constituirá una parte del trabajo de esta tesis.

Otra parte del trabajo trata del estudio de diferentes estrategias para obtener hologramas reproducibles de alta eficiencia de difracción. Para ello se usa un sistema de estabilización activa para reducir el impacto de las perturbaciones del medio durante el grabado holográfico. El sistema está basado en el método de grabado holográfico autoestabilizado desarrollado por el profesor Frejlich. En nuestro caso se incluyen en el sistema ciertas novedades y mejoras. Se estudian y comparan diferentes estrategias de fijado y grabado usando dicho sistema.

El presente trabajo está dividido en tres partes. La primera parte presenta los conceptos fundamentales para entender los experimentos. Está formada por cuatro capítulos. El primer capítulo presenta el cristal que se va a utilizar, el cristal de niobato de litio. El segundo capítulo profundiza en la propiedad de este tipo de materiales más relevante para esta tesis, el efecto fotorrefractivo, y en su aplicación para el registro de redes de difracción holográficas. El tercer capítulo explica los procesos de fijado y revelado. El cuarto capítulo desarrolla los conceptos de la mezcla de dos ondas y su uso para lograr sistemas de grabado con estabilización activa.

La segunda parte está formada por un solo capítulo, el quinto, donde se describen las técnicas experimentales utilizadas, los montajes de los experimentos y las características de los elementos que los componen.

La tercera parte está formada por cuatro capítulos y detalla y discute los experimentos realizados. El sexto capítulo estudia los defectos en niobato de litio y los resultados que hemos obtenido para controlarlos con tratamientos térmicos en diferentes atmósferas. El séptimo estudia los tiempos de caída de los hologramas fijados en muestras de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$, y el estudio de la energía de activación del proceso de caída térmica, así como la comparación estos resultados con otros anteriores en muestras de $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$ y $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$. El octavo capítulo estudia los efectos de la aplicación de un campo eléctrico sobre los hologramas fijados. Su análisis nos permitirá determinar algunas características fotorrefractivas importantes de los cristales. Finalmente, el noveno capítulo muestra nuestros resultados de registro y fijado de hologramas con el sistema digital de estabilización activa. Este sistema se aplicó a diferentes estrategias de grabado y fijado tanto en geometría de transmisión como en geometría de reflexión. En esta última produciremos un filtro de banda estrecha y lo compararemos con anteriores resultados.

Los resultados de esta tesis se detallan en cada capítulo y se recopilan en el último apartado de conclusiones.

Conceptos teóricos y antecedentes

1. EL NIOBATO DE LITIO

1. El niobato de litio

1.1 Crecimiento

El procedimiento usual para crecer cristales de niobato de litio es el método Czochralski [**Ballman 1965, Fedulov 1965**] Este es un método de crecimiento a partir del fundido en un crisol, que contiene el material de partida del cristal a crecer junto con las impurezas que se quieren introducir en el mismo. Una vez fundido el material, se hace contacto en la superficie superior con un pequeño trozo de monocristal del mismo material (semilla) que se quiere crecer, sujeto a una varilla vertical que puede girar sobre si misma a la vez que desplazarse verticalmente (Fig. 1.1). La temperatura del fundido se controla para que la semilla no se funda y conserve su contacto con el líquido. La varilla se eleva lentamente, manteniendo además una velocidad de giro constante que permite homogeneizar la temperatura en la región de la interfase. A medida que la varilla se eleva, y con el adecuado control de la temperatura, se consigue que el fundido vaya solidificando de forma monocristalina como continuación de la semilla. El diámetro del nuevo cristal se controla con un ajuste fino de la temperatura.

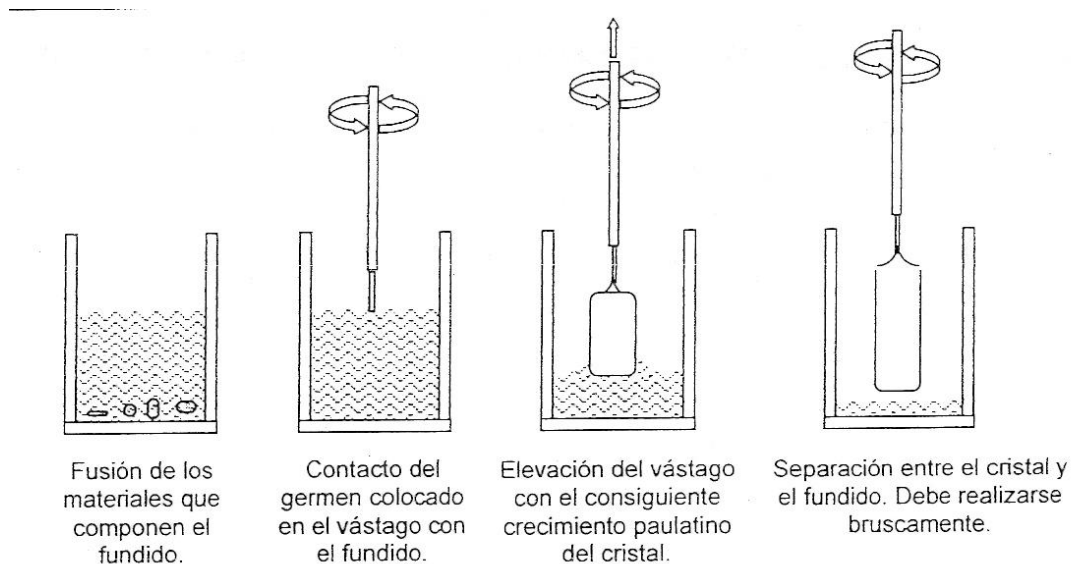


Fig. 1.1. Esquema del proceso de crecimiento [**Rajo 1997**]

Para poder crecer correctamente tanto el niobato de litio como, en general, cualquier óxido ternario, se debe conocer el diagrama de fases de los componentes, en

este caso formado por la unión de óxidos de litio (Li_2O) y de niobio (Nb_2O_5) (Fig. 1.2). Pueden formarse cristales del compuesto LiNbO_3 cuando la proporción de óxidos en la fase líquida está en el rango 36-60% molar de Li_2O . El cristal crecerá con una composición que no se ajusta realmente a la fórmula química sencilla, sino que el contenido de litio en el sólido podrá variar en el rango 45-50% molar [Carruthers 1971].

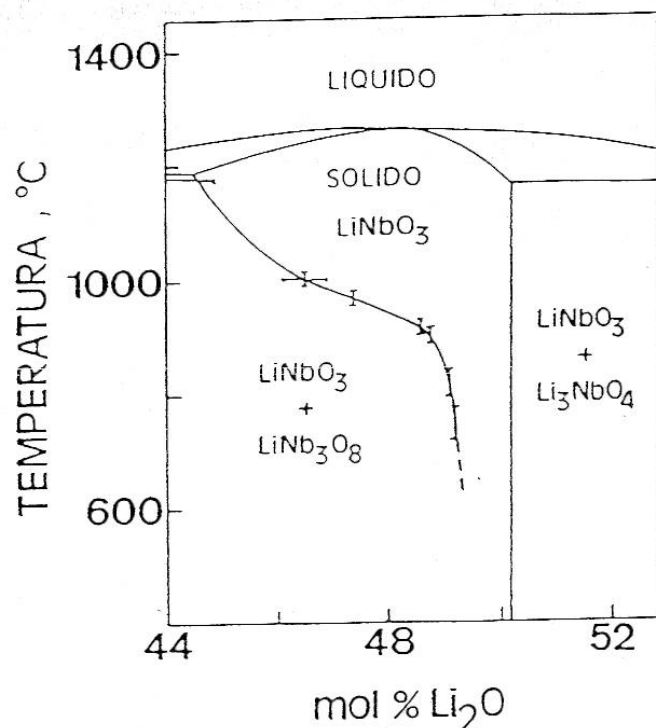


Fig. 1.2. Detalle del diagrama de fases del sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ en la zona de crecimiento del LiNbO_3 [Svaasand 1974]

En la figura 1.2 se observa que existe un máximo en la curva sólido líquido. Cuando se parte de un fundido con esa composición, el cristal conserva la misma, homogénea a lo largo del crecimiento. Esta se conoce como composición congruente. Se han realizado diversos trabajos para determinar la composición del material en el máximo, obteniéndose primeramente una concentración de 48.45% de Li_2O [O'Bryan 1985]. Posteriormente se obtuvo de forma más precisa un 48.47% para crecimientos según el eje Z y un 48.49% para crecimientos según el eje X [Baumann 1993]. Es posible crecer cristales a partir de otra composición de fundido dentro del rango antes

mencionado pero, debido a una segregación de componentes durante el crecimiento, la composición del cristal resultante es inhomogénea a lo largo del mismo.

Los cristales crecidos con composición congruente poseen una deficiencia de Li, por lo que presentan un apreciable contenido de defectos puntuales [Raüber 1978]. Algunas de las propiedades de los cristales presentan una fuerte dependencia con la composición [Raüber 1978], como son la temperatura de Curie [Bergman 1968], el índice de refracción [Bergman 1968], la temperatura de ajuste de fases para la generación del segundo armónico [Chow 1974], el borde de absorción óptica [Polgar 1986, Koppitz 1989], la difracción de redes fotorrefractivas anisotrópicas [Arizmendi 1988], la luminiscencia inducida por rayos X [Sanz 1989], o la velocidad de ondas acústicas superficiales [Kushibiki 1991]. Para que las propiedades sean controlables y uniformes a lo largo de todo el cristal, se suelen crecer los cristales con una composición congruente en lugar de una composición estequiométrica, que es la concentración para la cual la relación Li/Nb molar es igual a la unidad. Para aprovechar algunas propiedades ventajosas de los cristales con composición estequiométrica, se han desarrollado diferentes técnicas para conseguir cristales lo más homogéneos posible con concentraciones próximas a la estequiométrica [Bordui 1992, Kitamura 1992, Malovichko 1993, Polgár 1997, Serrano 2000, Lu 2008].

1.2 Estructura cristalina

El niobato de litio sólido presenta al variar la temperatura dos fases distintas con propiedades diferentes [Abrahams 1966a, Abrahams 1966b], la fase ferroeléctrica a baja temperatura, cuya característica principal es una polarización eléctrica espontánea, y la fase paraeléctrica de alta temperatura. El punto de transición es la temperatura de Curie. Su valor es de 1485 K para una composición estequiométrica, y depende fuertemente de la composición, llegando a valer 1410 K para la composición congruente. La estructura que presenta el cristal en la fase paraeléctrica es centrosimétrica y pertenece al grupo espacial romboédrico trigonal $R\bar{3}c$, con grupo puntual $\bar{3}m$ (D_{3d}). La celda unidad primitiva es romboédrica, pero el sistema trigonal permite también la elección de una celda unidad hexagonal con el eje c definido como eje ternario del cristal. En la figura 1.3 a) se muestra la estructura de la fase paraeléctrica, donde se observa una disposición de octaedros de oxígenos a lo largo del eje c , en la cual los iones Nb^{5+} ocupan el centro de uno de cada tres octaedros

y los iones Li^+ están localizados en el centro del triángulo de oxígenos común a los otros dos octaedros vacíos.

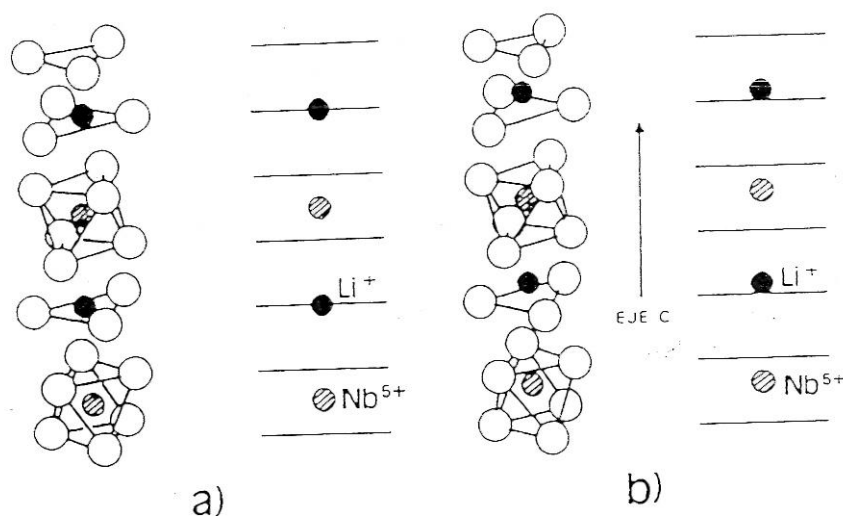


Fig. 1.3. Estructura cristalina del LiNbO_3 para las fases a) paraeléctrica y b) ferroeléctrica. En ambos casos se muestran las posiciones de los cationes respecto a los planos de oxígenos.

La fase ferroeléctrica, por debajo de la temperatura de Curie, no es centrosimétrica. Su estructura pertenece al grupo espacial $R3c$, mientras que su grupo puntual es el $3m$ (C_{3v}). En esta fase los octaedros de oxígenos se distorsionan, haciendo que los iones Li^+ se sitúen en el interior de uno de los octaedros, aunque cerca del triángulo de oxígenos que lo separa del octaedro vacío. El niobio también abandona el centro del octaedro que lo contiene (Fig. 1.3b). Como consecuencia de estos desplazamientos, la ocupación de los octaedros en la dirección del eje c sigue la secuencia: Nb^{5+} , vacante, Li^+ , Nb^{5+} , vacante, Li^+ ... El desplazamiento de los cationes en el mismo sentido es lo que produce una polarización eléctrica espontánea en la dirección del eje c, cuyo valor a temperatura ambiente es $P_s = 0.71 \text{ C/m}^2$ [Camlibel 1969].

1.3 Propiedades del niobato de litio

1.3.1 Propiedades ópticas

a) Absorción óptica: En estado puro y oxidado el niobato de litio tiene un aspecto incoloro y es transparente a temperatura ambiente para longitudes de onda desde los $\sim 320 \text{ nm}$ hasta las $\sim 5 \text{ }\mu\text{m}$. El borde de absorción en el ultravioleta cercano se

debe a la transición entre la banda de valencia (formada por orbitales p del oxígeno) y la de conducción (formada por orbitales d del niobio) [Mamedov 1984, Hafid 1986]. La absorción en la parte infrarroja es debida a las vibraciones de la red.

b) Índices de refracción: El niobato de litio es un cristal uniáxico, y por tanto posee dos índices de refracción, el índice extraordinario n_e para luz polarizada con el campo eléctrico oscilando en la dirección del eje c, y el índice ordinario n_o para luz polarizada con el campo en las direcciones perpendiculares al eje c. Su birrefringencia es negativa, $n_e - n_o \cong -0.08$, aunque su valor exacto depende de la composición, de la temperatura y de la longitud de onda de la luz.

Debido a las características de esta tesis es interesante resaltar los valores de ambos índices de refracción para cristales con composición congruente y para las longitudes de onda más relevantes en nuestro trabajo. Estos valores se muestran en la tabla 1.1:

Tabla 1.1. Índices de refracción ordinario y extraordinario para varias longitudes de onda [Weis 1985]

| λ (nm) | 514.5 | 632.8 |
|----------------|--------|--------|
| n_o | 2.3326 | 2.2866 |
| n_e | 2.2422 | 2.2028 |

c) Efecto electroóptico: El niobato de litio presenta efecto electroóptico lineal, o efecto Pockles. Este efecto proviene de la falta de centro de inversión en la estructura cristalina. Debido a este efecto sus índices de refracción varían por la acción de un campo eléctrico E . Esta dependencia se suele expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = r_{ijk}E_k \quad (1.1)$$

donde r_{ijk} representa a cada uno de los coeficientes del tensor electroóptico lineal. Debido a las propiedades de simetría del elipsoide de índices, se puede describir este tensor a través de dieciocho coeficientes independientes ordenados en una matriz de 6x3. Usando la reducción de índices la expresión anterior queda:

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = r_{ik}E_k \quad (1.2)$$

En particular, para niobato de litio el tensor electroóptico sólo tiene ocho componentes distintas de cero, de las cuales, por simetría, sólo cuatro son independientes. De esta manera la matriz de coeficientes queda:

$$r_{ik} = \begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Los valores de estos coeficientes, válidos para el espectro visible y el infrarrojo cercano se dan en la siguiente tabla 1.2:

Tabla 1.2. Valores de los coeficientes no nulos del tensor electroóptico para el niobato de litio para el espectro visible y el infrarrojo cercano en pm/V [Weis 1985]

| r_{13} | r_{33} | r_{22} | r_{51} |
|----------------|----------------|---------------|------------|
| 10.5 ± 0.6 | 33.1 ± 1.3 | 5.6 ± 2.1 | $32 \pm ?$ |

Nótese el alto valor relativo del coeficiente electroóptico r_{33} que relaciona la variación del índice extraordinario con el campo eléctrico apuntando en la dirección del eje c.

1.3.2 Efecto fotovoltaico de volumen

El efecto fotovoltaico en condiciones de cortocircuito del cristal se manifiesta como la aparición de una corriente continua en la dirección del eje ferroeléctrico cuando se ilumina el cristal homogéneamente. En el niobato de litio este efecto fue descubierto por Chen [Chen 1969] y explicado por Glass [Glass 1974] como una excitación direccional (a lo largo del eje c) de electrones, desde trampas electrónicas fotoexcitables a la banda de conducción. En circuito abierto este efecto provoca una diferencia de potencial entre las caras del cristal cuyo campo puede llegar hasta unos $5 \cdot 10^4$ V/cm [Glass 1975]. Como se verá más adelante este efecto tiene una relevancia especial en el efecto fotorrefractivo estudiado en este trabajo.

Cuando las cargas fotoexcitadas provienen todas del mismo tipo de trampas (por ejemplo una impureza), la densidad de corriente fotovoltaica J_{pv} se puede expresar como:

$$J_{pv} = \kappa_1 \alpha I = e L_{pv} s N_D I \quad (1.4)$$

donde κ_1 es la constante de Glass, que depende de la naturaleza de las trampas y la longitud de onda de la iluminación, α es el coeficiente de absorción a la longitud de onda empleada, I es la intensidad de la luz incidente, L_{pv} es un parámetro de proporcionalidad con unidades de longitud llamado longitud fotovoltaica efectiva, s es la sección eficaz de fotoionización, N_D el número de trampas fotoexcitables (donadores), y e la carga del electrón.

El campo eléctrico asociado a esta corriente (campo fotovoltaico) puede expresarse como:

$$E_{ph} = \frac{\kappa_1 \alpha I}{\sigma} \quad (1.5)$$

donde σ es la fotoconductividad del material.

También se han medido corrientes fotovoltaicas en direcciones perpendiculares al eje c [Fridkin 1979, Festl 1982] Aunque son un orden de magnitud menores, ponen de manifiesto el carácter tensorial del efecto fotovoltaico. Teniendo en cuenta que la densidad de corriente fotovoltaica es lineal con la intensidad de la iluminación y por tanto tiene una dependencia cuadrática con la amplitud del campo eléctrico de la luz incidente, se puede describir la respuesta fotovoltaica mediante un tensor de tercer rango α_{ijk} :

$$J_i = \alpha_{ijk} E_j E_k^* = \alpha \kappa_{ijk} E_j E_k^* \quad (1.6)$$

donde κ_{ijk} son los coeficientes fotovoltaicos y E^* representa la conjugación compleja del campo eléctrico. De nuevo se puede usar la reducción de índices usual y las simetrías para obtener una matriz de coeficientes fotovoltaicos:

$$\kappa_{ik} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 2\kappa_{15} & -2\kappa_{22} \\ -\kappa_{22} & \kappa_{22} & 0 & 2\kappa_{15} & 0 & 0 \\ \kappa_{31} & \kappa_{31} & \kappa_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

Los valores de las constantes dependen de la naturaleza de las trampas, como ya hemos apuntado. Para el caso de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ se dan en la siguiente tabla 1.3. El valor de

κ_{15} no se determinó en la referencia porque la corriente correspondiente está modulada por la birrefringencia del material.

Tabla 1.3. Valores de los coeficientes fotovoltaicos no nulos en $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ para $\lambda = 500 \text{ nm}$ en unidades de pm/V [Fridkin 1979]

| κ_{13} | κ_{22} | κ_{33} | κ_{15} |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 14 | 1 | 15 | --- |

1.3.3 Otros efectos

Además del efecto electroóptico, se producen otros efectos en el niobato de litio que conviene mencionar:

El efecto piezoeléctrico consiste en la aparición de un momento dipolar eléctrico P cuando se aplica una tensión mecánica al cristal. La aplicación de un campo eléctrico E también produce una dilatación ϵ . Este efecto se denomina efecto piezoeléctrico inverso.

Su unión con el efecto electroóptico produce el efecto piezoóptico o fotoelástico, donde el índice de refracción se modifica por las tensiones a las que el material se encuentra sometido. Puesto que una onda de sonido genera una onda de presión y, en consecuencia, una onda de índice de refracción, también se puede llegar a producir un efecto acustoóptico donde el índice de refracción se modifica mediante una onda de sonido.

La unión del efecto piezoeléctrico con la dilatación de los materiales con la temperatura provoca otro efecto relacionado conocido como efecto piroeléctrico, que es la aparición de una polarización eléctrica al variar la temperatura.

Además de estos efectos el niobato de litio posee propiedades no lineales procedentes de las variaciones no lineales de la polarización con el campo eléctrico. Los efectos no lineales más importantes son: la generación de segundo armónico, el efecto Pockles ya mencionado, la oscilación paramétrica, la mezcla de ondas, el up-conversión y el efecto Kerr. Una recopilación de los valores de los coeficientes no lineales de para el LiNbO_3 se puede encontrar en [Raubert 1978].

1.4 Defectos puntuales

La presencia de defectos puntuales (impurezas y centros de color) en la red del niobato de litio es un aspecto muy importante, ya que estos afectan a las propiedades

características del material. Estos defectos además pueden dar lugar a propiedades muy útiles como el efecto fotorrefractivo, los cambios locales en el índice de refracción para la creación de guías de ondas y la generación de luz láser. Principalmente existen cuatro métodos para introducir defectos puntuales que son comunes a otros óxidos [Agulló-López 1988]:

a) Crecimiento cristalino: Durante el crecimiento del cristal y debido principalmente a la composición del fundido se pueden generar una gran cantidad de defectos estructurales o intrínsecos derivados de la falta de estequiometría entre los cationes, como es el caso de los cristales congruentes, cuya relación de litio respecto al niobio es de ~ 0.95 y presentan un $\sim 6\%$ de defectos (niobio en sitio de litio y vacantes de litio) [Kitamura 1992, Wilkinson 1993, Zotov 1994]

b) Dopaje con impurezas: Adicionando el óxido de una determinada impureza al fundido del material se puede obtener un cristal con contenido de dichas impurezas y otros defectos puntuales relacionados con las mismas. También se pueden dopar capas finas (entre 10 y 100 μm) en la superficie del cristal mediante la difusión de la impureza a altas temperaturas ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) y largos periodos de tiempo (60 h) [Phillips 1972]

c) Reducción termoquímica: Al igual que la mayoría de los óxidos, el niobato de litio puede ser fácilmente reducido térmicamente calentándolo por encima de los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una atmósfera reductora reactiva (H_2 y mezclas de H_2 y N_2 , o CO y CO_2) o no reactiva (Vacío o gases inertes como el nitrógeno o el argón). Estos tratamientos pueden inducir cambios de valencia en iones propios de la matriz cristalina, o en las impurezas, así como dar lugar a la formación de defectos intrínsecos. Si la reducción es fuerte puede inducirse incluso el escape de cationes, afectando a la estequiometría del cristal.

d) Irradiación: El efecto en este caso depende del tipo de radiación empleada. Con radiación ionizante (rayos X y γ) ocurre una redistribución de la carga electrónica análoga a la que produce una reducción termoquímica, aunque en gran parte de los casos esa redistribución sólo parece ser estable a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente [Arizmendi 1984]. Por otra parte la irradiación con partículas produce desplazamientos atómicos y, por lo tanto, defectos en la red siempre que estas tengan energía suficiente [Hodgson 1987].

1.4.1 Defectos intrínsecos

Son aquellos defectos puntuales que no involucran otros iones distintos de los constituyentes del cristal. Proviene principalmente de dos causas: Una es la no

estequiometría del cristal. La otra es la debida a cambios producidos por tratamientos térmicos en atmósferas oxidantes o reductoras.

Debido a la no estequiometría del niobato de litio cuando se crece congruentemente, los modelos que se manejan tratan de explicar cómo se acomoda el exceso de niobio respecto a litio con que suele creerse el LiNbO_3 [Lerner 1968]. En los primeros estudios sobre este tema se pensó como defectos más probables las vacantes de Li y de O. Un solo ión O^{2-} compensaría dos vacantes de Li^+ [Dischler 1975, Bollman 1977, Sweeney 1983]. Pero este modelo ha quedado descartado [Kitamura 1992, Wilkinson 1993, Zotov 1994]. Además es inconsistente con la medida de la densidad del LiNbO_3 , que aumenta con la deficiencia en litio [Lerner 1968, Smyth 1983]. Este aumento de la densidad con la deficiencia en litio se ha explicado por la incorporación de iones niobio en posiciones de litio, Nb_{Li} , también llamados niobios antisitio [Lerner 1968]. Los modelos compatibles con los antisitios de niobio son los que además incluyen vacantes de niobio, o alternativamente vacantes de litio. En el modelo con vacantes de niobio la compensación de carga sería tal que cinco Nb_{Li} se compensarían con cuatro vacantes de niobio. No obstante, este modelo es rechazado con contundencia al encontrarse una alta concentración de vacantes de litio en los cristales estudiados [Donnerberg 1989, Zotov 1994]. En el modelo de vacantes de litio, la carga extra de cada Nb_{Li} es compensada por cuatro vacantes de litio. Es el modelo energéticamente más favorable, y el actualmente admitido. Los estudios de resonancia magnética nuclear (NMR) [Blümel 1994], rayos X [Wilkinson 1993, Zotov 1994], difracción de neutrones [Iyi 1992], simulaciones de la temperatura de Curie y de las frecuencias de fonones de la red [Safaryan 1999], así como modelos que incluyen consideraciones energéticas [Donnerberg 1989] son, entre otros, algunos de los resultados que apoyan este modelo de vacantes de Li.

Por otra parte, el niobato de litio muestra cierta facilidad para que el oxígeno entre o salga de la matriz mediante tratamientos de oxidación o reducción a temperaturas superiores a 500 °C. La pérdida de oxígeno (reducción) da lugar a una ancha banda de absorción óptica, que se extiende desde el borde de absorción ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, que indica la formación de defectos durante el proceso [Arizmendi 1984]. Los tratamientos en atmósfera de oxígeno (de oxidación) recuperan la transparencia del cristal. Los procesos de oxidación/reducción moderados parecen ser por tanto altamente reversibles.

El modelo que explica la aparición de la banda de absorción en los cristales reducidos se basa en la formación de polarones [Jhans 1986]. Podemos describir un polarón como un electrón autoatrapado en la banda de conducción. Se trata de un electrón en el fondo de la banda que da lugar a una relajación local de la red cristalina, lo cual produce un pequeño descenso de energía en el estado de este electrón, dando lugar a su atrapamiento. Puesto que los estados de la banda de conducción provienen de estados d de los iones Nb^{5+} , los polarones también se denominan Nb^{4+} .

En un proceso de reducción se forman vacantes de oxígeno en el cristal [Arizmendi 84, Bredikhin 2000, Lu 2003, Sugak 2007]. Para mantener la neutralidad de carga, por cada vacante que aparezca deben quedar dos electrones en el cristal. Estos son los electrones que forman polarones. Se ha identificado que la ancha banda de absorción con máximo alrededor de 500 nm está producida por bipolarones del tipo $Nb_{Nb}^{4+} - Nb_{Li}^{4+}$ [Schirmer 1987, Koppitz 1987]. Es decir un electrón atrapado en un niobio en antisitio y otro electrón atrapado en el niobio regular contiguo. Estos bipolarones se pueden disociar dando lugar a polarones simples (responsables de una banda de absorción en torno a los 770 nm), bien ópticamente, iluminando el cristal reducido a baja temperatura, así como térmicamente, calentándolo por encima de los 500 K [Koppitz 1987].

1.4.2 Defectos extrínsecos

Los cristales de niobato de litio considerados nominalmente puros suelen contener pequeñas cantidades de impurezas procedentes de los productos de partida [Raüber 1978] y del crisol [Nassau 1966] empleados en el crecimiento. No obstante, para variar las propiedades del material, o para investigar el efecto de estas impurezas, se suelen introducir deliberadamente [Agulló-López 1989]. En general se usan impurezas catiónicas, que penetran fácilmente en la red de $LiNbO_3$, la cual puede tolerar grandes concentraciones [Raüber 1978] sin alterar su estructura debido a su deficiencia en Li. Se sabe actualmente que la mayoría de las impurezas se incorporan en la posición de Li [Volk 2008] y en algunos casos desplazando a los Nb_{Li} [Donnerberg 1991, Zhang 2001].

Las impurezas más estudiadas son:

A) Impurezas de metales de transición: En este grupo se encuentran las impurezas fotorrefractivas. Estas impurezas pueden encontrarse en varios estados de

carga. La proporción inicial de iones de cada tipo depende de las condiciones de crecimiento. Posteriores tratamientos de oxidación y reducción pueden cambiar la valencia de la impureza. Este es el caso las impurezas de manganeso, hierro y cobre, en cuyo estado oxidado están como Mn^{3+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} , dando lugar a Mn^{2+} , Fe^{2+} y Cu^{+} en su estado reducido respectivamente [Dischler 1974, Juppe 1986]. Con tratamientos térmicos es posible pasar de uno a otro estado, y el proceso es reversible. Un tratamiento de reducción se realiza en una atmósfera libre de oxígeno o en vacío, mientras que un tratamiento de oxidación se produce en una atmósfera rica en oxígeno. Por el contrario, las impurezas de cromo, cobalto y níquel no cambian su estado de valencia frente a estos tratamientos [Phillips 1972, Arizmendi 1980] dado que no se aprecian cambios en el espectro óptico o de EPR asociado a estas impurezas. Estas últimas por tanto no contribuyen al efecto fotorrefractivo.

B) Las impurezas de tierras raras se relacionan con la búsqueda de emisiones láser, con propiedades luminiscentes como procesos de conversión de frecuencia entre otros. Al igual que el Cr^{3+} , estas sólo se presentan en su estado trivalente (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) con independencia del tratamiento de oxidación, reducción o irradiación aplicado al cristal [Agulló-López 1989].

C) Otras impurezas importantes son las impurezas inhibidoras del daño óptico, entre las que se encuentran Mg, Zn, Sc, In, Hf, Zr [Bryan 1985, Volk 1990, Yamamoto 1992, Volk 1994, Kokanyan 2002, Kong 2007]. El daño óptico es la distorsión que sufre el frente de ondas de un haz de luz al propagarse por un medio, en particular cuando este es fotorrefractivo, debida a variaciones del índice de refracción producidas por el propio haz. Estas impurezas entran en el material ocupando posiciones de litio. Según se van incorporando las impurezas el número de defectos antisitio Nb_{Li} disminuye considerablemente, puesto que fuerzan al niobio a ocupar sus posiciones correctas, estabilizando la estructura cristalina y compensando el defecto en litio de los cristales congruentes [Polgár 1986]. Cuando el número de impurezas supera cierto umbral estas se incorporan tanto a posiciones de litio como de niobio además de ocupar vacantes de litio [Schirmer 1991, Volk 2001]. Cuando ya no quedan iones de niobio ocupando posiciones de litio aumenta la fotoconductividad y la luminiscencia intrínseca [Schirmer 1991, Arizmendi 1994, Volk 1994]. Se considera que el aumento de la fotoconductividad es el principal causante de la inhibición del daño óptico. Otras propiedades que cambian con estas impurezas son el borde de absorción ultravioleta, el espectro infrarrojo asociado al hidrógeno, la birrefringencia, la temperatura de Curie y

la temperatura de ajuste de fases [Schirmer 1991, Volk 1994]. En cambio no parecen afectar a las propiedades mecánicas [Bryan 1985]. Por último, estas impurezas pueden influir en el coeficiente de segregación de otras impurezas (por ejemplo las fotorrefractivas), su posición en la red y su estado de oxidación.

1.4.2.1 El hierro en niobato de litio

La impureza de hierro en niobato de litio tiene gran importancia para el efecto fotorrefractivo. Este coexiste en la matriz con dos valencias distintas, Fe^{2+} y Fe^{3+} . Dependiendo de su estado de oxidación el hierro puede comportarse como aceptor (trampa - Fe^{3+}) o como donador de electrones (Fe^{2+}). El Fe^{2+} produce una ancha banda de absorción de transferencia de carga centrada a 477 nm (ver Fig. 1.4), siendo por tanto fotoexcitable, de modo que mediante la absorción de un fotón de la energía correspondiente a esta longitud de onda cede un electrón a la banda de conducción del cristal. El electrón puede moverse por la banda hasta ser atrapado por una trampa como por ejemplo un Fe^{3+} . Este mecanismo es un elemento básico para el efecto fotorrefractivo.

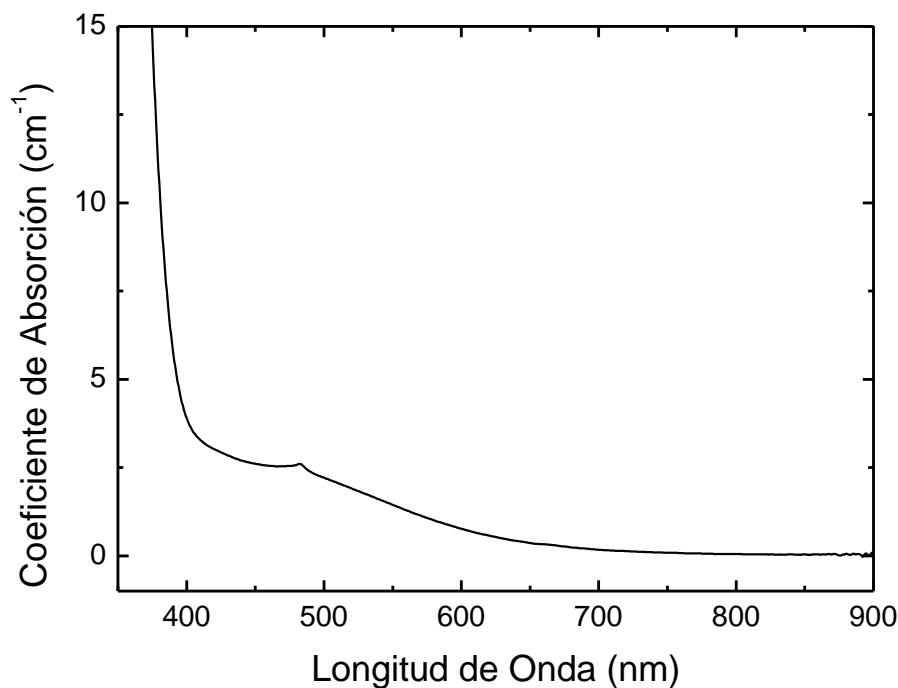


Fig. 1.4. Espectro de absorción en el visible de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$. La banda alrededor de los 477 nm corresponde a la absorción debida al Fe^{2+} .

El estado de reducción, descrito por el coeficiente de reducción $r = [Fe^{2+}] / [Fe]$, puede ser modificado mediante tratamientos térmicos ajustándolo a las necesidades particulares. Durante el tratamiento de reducción (en atmósfera pobre en oxígeno) aumenta la concentración relativa de Fe^{2+} respecto de Fe^{3+} . El estado de reducción determina la absorción del cristal en el visible (Fig. 1.4) y la fotoconductividad así como diversos parámetros del fijado fotorrefractivo [de Miguel-Sanz 2002].

1.4.2.2 El hidrógeno en niobato de litio

El hidrógeno es una impureza que se encuentra siempre presente en los cristales de niobato de litio crecidos por el método Czochralski en atmósfera de aire. Como en la mayor parte de los óxidos se encuentra formando el ion OH^- al asociarse con los aniones de oxígeno de la red cristalina. Las concentraciones típicas están en torno a los 10^{18} - 10^{19} cm^{-3} . Juega un papel importante en las propiedades del $LiNbO_3$ y sus aplicaciones, como la conductividad en oscuridad [Klauer 1992], la sensibilidad fotorrefractiva [Smith 1968], el cambio en la temperatura de ajuste de fase para generar segundo armónico [Bollman1987], el fijado térmico fotorrefractivo [Vormann 1981, Arizmendi 1991], la fabricación de guías de onda mediante la técnica denominada *intercambio protónico* (en la que por cada ión de H^+ entrante tenemos un Li^+ saliente) [Jackel 1982].

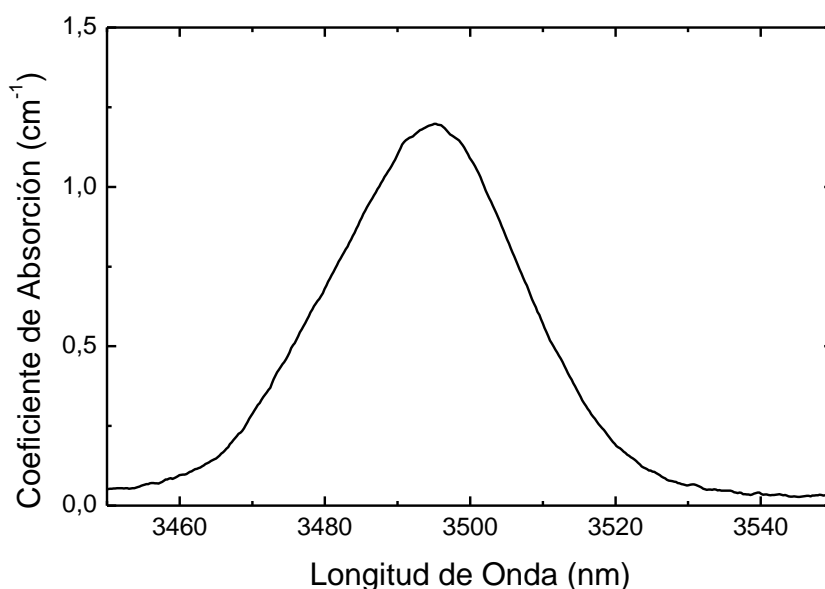


Fig. 1.5. Espectro de absorción en el infrarrojo de $LiNbO_3$. La banda corresponde a la absorción por parte de los centros OH^- .

Han sido muchas las técnicas para estudiar los defectos OH^- : espectroscopia de absorción infrarroja [Kovacs 1984], espectroscopia Raman [Jovanovic 1987], aniquilación de positrones [Pareja 1984], resonancia magnética nuclear (NMR) [Bollman 1976], espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) [Ritcher 1989], conductividad en oscuridad bajo aplicación de un campo eléctrico, difusión protónica asistida térmica o eléctricamente... La más usada es la espectroscopia infrarroja vibracional.

Tabla 1.4. Posición de los picos de absorción debido al estiramiento de los enlaces OH^- en niobato de litio con diferentes dopantes [Cabrera 1996].

Table 2. Peak positions of the infrared absorption band of the OH^- stretching bond in LiNbO_3 : w, weak; m, medium; s, strong.

| Composition (in the melt) | | Intensity of the following peak positions | | | | | | | | References |
|---------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|
| | Dopant [Li]/[Nb] (amount (mol%)) | 3467 cm^{-1} | 3482 cm^{-1} | 3500 cm^{-1} | 3507 cm^{-1} | 3522 cm^{-1} | 3530 cm^{-1} | 3538 cm^{-1} | 3550 cm^{-1} | |
| 0.945 | None | w | s | | | | | | | [32, 34] |
| 1.2 | None | s | m | | | | | | | [33, 34] |
| 0.945 | Mg (5) | | | | | | | s | | [37, 38] |
| 1.02, 1.2 | Mg (5) | | | | | | | s | | [37, 45] |
| 0.945 | Zn (7.2) | | | | s | | s | | | [39] |
| 0.945 | In (1.5) | | s | | s | | | | | [42] |
| 0.945 | In (5) | | | | s | | | | | [40] |
| 0.945 | Zn (6.5), In (1.7) | | | | s | | | | | [42] |
| 0.945 | Mg (5), Fe (0.1) | | w | | s | | | m | | [20, 45] |
| 1.02 | Mg (5), Fe (0.05) | | | | | | | s | | [45] |
| 1.1 | Mg (4), Cr (0.035) | | | | s | | | s | | [46] |
| 0.945 | Mg (6), Ti (0.5) | | | | | | | s | | [41] |
| 0.945 | Mg (6), Mn (0.1) | | | | | | | s | | [41] |
| 0.945 | Mg (6), Nd (2) | | | | | s | | s | | [41] |
| 0.945 | Proton exchanged | | | | s | | | | | [44] |
| 0.945 | Neutron irradiated | | | s | | | | | s | [29] |
| 0.945 | Proton implanted | | | | | | | | s | [25] |

En los cristales puros congruentes la presencia de OH^- produce una banda de absorción infrarroja en torno a 2865 nm (3490 cm^{-1}) con una semianchura de $\sim 27 \text{ nm}$, asociada al estiramiento del enlace O—H, que se muestra en la Fig. 1.5. Esta banda es dicróica, polarizada totalmente para el campo eléctrico de la luz orientado en perpendicular al eje c del cristal, y no aparece para luz polarizada en la dirección del eje c , por lo que se concluye que los enlaces O-H se sitúan en el plano perpendicular a este eje, y por tanto están contenidos en el plano de los oxígenos [Herrington 1973]. Puesto que la red de oxígenos está ligeramente deformada y las longitudes de los enlaces entre ellos varían, las posiciones en las que se sitúan los hidrógenos no son equivalentes [Kovács 1991]. Por lo tanto la frecuencia de vibración de los hidrógenos varía ligeramente en cada posición. La banda está por tanto compuesta por varias bandas individuales (el modelo considera hasta cuatro bandas diferentes) haciendo que la anchura total sea mayor que en otros materiales. El área total de las bandas es proporcional a la concentración total de OH^- [Klauer 1992] El aumento de la cantidad

de Litio en el cristal hasta llegar a la estequiometría, desplaza ligeramente la posición de estas bandas y las estrecha hasta el punto de poder resolver las bandas individualmente. Esto es debido a que el entorno es más homogéneo al ir desapareciendo los defectos intrínsecos. La introducción de impurezas afecta a la posición del hidrógeno en la red cristalina y a la longitud de los enlaces dando lugar a una diversidad de bandas de absorción en esa región infrarroja que se resumen en la Tabla 10.4 [Cabrera 1996].

1.5 Aplicaciones

La interesante combinación de propiedades y características del niobato de litio unido a un probado método de crecimiento que provee de cristales grandes y relativamente baratos han hecho posible el diseño de una gran variedad de aplicaciones [Arizmendi 2004]. El control de los defectos ofrece una alta variedad de respuestas y la posibilidad de fabricar dispositivos en diferentes estructuras (volumen, películas delgadas, fibras ópticas, guías de onda) amplía su rango de aplicaciones.

El niobato de litio se puede usar como sustrato para guías de onda (como las de difusión de Ti o Zn) [Kip 1993, Nevado 2001]. La técnica de intercambio protónico permite realizar lentes [Tsai 1985], polarizadores [Hemppelmann 1995] o reflectores bragg [Benkelfat 2002] integrados en las propias guías de onda debido al cambio de índice de refracción anisotrópico que se produce con esta técnica.

También se han realizado muchos dispositivos integrados que aprovechan las propiedades acustoópticas del niobato de litio. Utilizan ondas acústicas superficiales (SAWs) para generar redes de difracción Bragg. Gracias a estas se pueden producir deflectores y conmutadores [Kar-Roy 1992], desplazadores de frecuencia, procesadores o filtros sintonizables [Tsai 1992] entre otros dispositivos acustoópticos.

Moduladores, conmutadores, acopladores, interferómetros y conversores de modo (Fig. 1.6) suelen aprovechar el efecto electroóptico para funcionar integrados en guías de onda [Alferness 1982, Wooten 2000].

Se ha trabajado mucho en la integración de láseres en guías de onda. Para ello se dopa el sustrato de niobato de litio con impurezas de tierras raras además de la impureza necesaria para fabricar la guía. De particular importancia son las dopadas con Er^{3+} , ya que este ión presenta líneas de emisión en la zona de 1.53-1.62 micras, donde está la tercera ventana de comunicaciones ópticas. La integración permite una conexión excelente con fibras ópticas y la posibilidad de usarse con otros dispositivos integrados

para hacer circuitos complejos, o bien el uso de elementos dentro de la cavidad para conseguir láseres con mode-locking o Q-switching (Fig. 1.8) para emisión pulsada [Becker 2000].

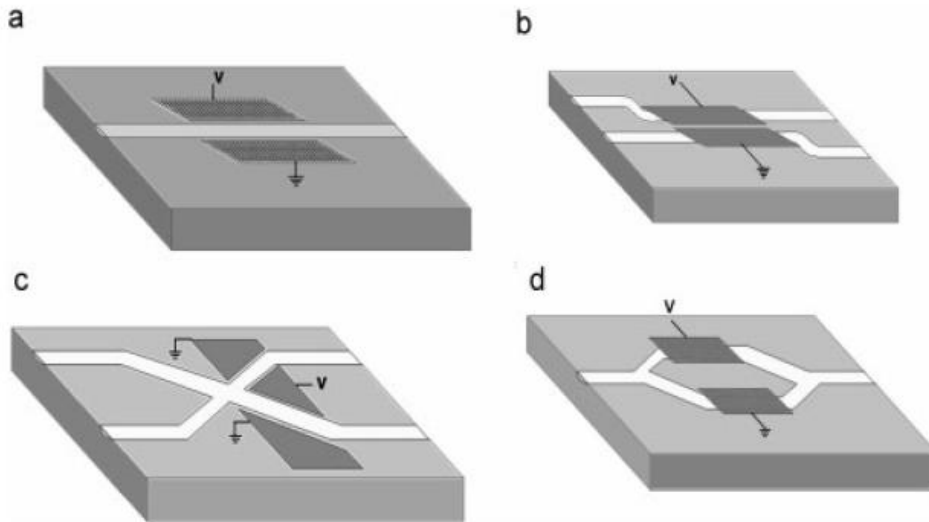


Fig. 1.6. Diferentes dispositivos electroópticos integrados: a) Modulador de fase. b) Modulador de amplitud mediante acoplador direccional. c) Conmutador X. d) Modulador de amplitud mediante interferómetro Mach-Zender [Arizmendi 2004]

Se han realizado dispositivos que utilizan fenómenos ópticos no lineales, la mayoría de los cuales usan la técnica del cuasi ajuste de fases (quasi phase matching) mediante estructuras periódicamente polarizadas en el niobato de litio (PPLN) para hacer eficientes los efectos no lineales. Para evitar el daño óptico se usan impurezas inhibidoras como el Mg o el Zn. Se han fabricado con estas propiedades dispositivos generadores de segundo armónico, que permiten doblar la frecuencia de bombeo, de manera que láseres con una longitud de onda de emisión en el infrarrojo cercano finalmente proporcionan un haz visible. Este tipo de dispositivos se producen tanto en volumen [Kokanyan 2002] como en guía de ondas [Kintaka 1996]. Debido a que la luz generada está en el rango visible, para evitar el daño óptico se suele dopar el niobato con Mg [Hamelin 1998], o bien usar Zn para realizar la guía de onda [Doménech 2002].

Otro dispositivo que usa efectos no lineales es el oscilador paramétrico óptico (OPO), dispositivo que a partir de un haz de bombeo genera dos ondas con frecuencias cuya suma es igual a la frecuencia de bombeo. Estas frecuencias se pueden variar cambiando las condiciones de ajuste de fases lo que permite sintonizar varias

frecuencias láser (las que tengan modos resonantes en la cavidad óptica) a partir de una sola frecuencia de bombeo. Se han producido OPOs usando estructuras PPLNs con bombeo externo [Myers 1995] y con autobombeo [Capmany 2001], donde se dopa el PPLN con impurezas de tierras raras para conseguir emisión láser dentro del mismo cristal. De igual manera se pueden usar dos fuentes láser para conseguir una emisión cuya frecuencia sea la diferencia entre las frecuencias de emisión de las fuentes [Petrov 1997]. De esta manera se pueden conseguir emisiones láser en el rango del infrarrojo medio para ser usadas en técnicas como espectroscopia molecular de alta resolución. La combinación de la generación de segundo armónico y la resta de frecuencias permiten la generación de frecuencias muy cercanas a las originales lo que puede usarse para conseguir nuevas longitudes de onda en la ventana de comunicaciones ópticas para multiplexado por división de ondas [Chou 1999]. Además de la resta se ha usado la combinación de generación de segundo armónico y suma de frecuencias para conseguir láseres multicolores [Capmany 2000].

2. EL EFECTO FOTORREFRACTIVO

2. El efecto fotorrefractivo

2.1. Introducción

El efecto fotorrefractivo consiste en una variación del índice de refracción de un material producida por la luz, y que perdura algún tiempo después de que la luz causante se retire. Fue descubierto por Ashkin et al. [Ashkin 1966] cuando intentaban generar radiación de segundo armónico en cristales de LiNbO_3 y LiTaO_3 . Observaron que cuando un haz de un láser de alta intensidad incidía sobre estos cristales se producía una distorsión en el perfil del haz transmitido, fenómeno que se denominó daño óptico puesto que destruía las condiciones necesarias para el ajuste de fases y, por consiguiente, la generación del segundo armónico. El perfil se ensanchaba principalmente en la dirección del eje óptico, lo que llevó a concluir que el haz alteraba principalmente el índice de refracción extraordinario del cristal (Fig. 2.1).

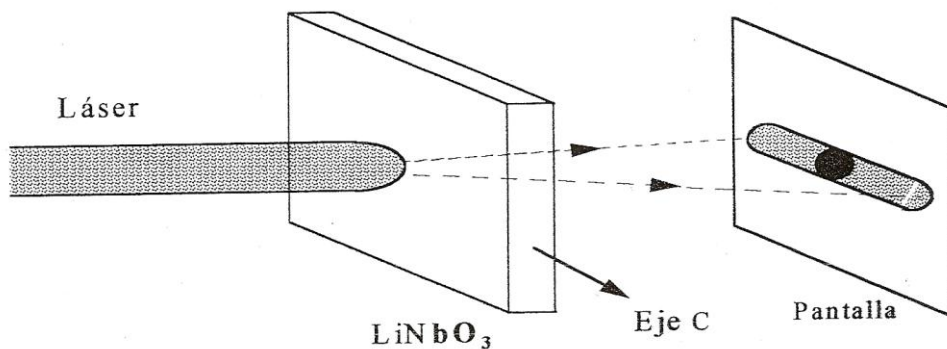


Fig. 2.1. El efecto fotorrefractivo distorsionando el haz en la dirección del eje c.

Dos años más tarde, Chen y colaboradores [Chen 1968] observaron que este cambio en el índice de refracción podía emplearse ventajosamente en esos materiales con fines de almacenamiento holográfico. Pocos años después se hablaba ya en la literatura del efecto fotorrefractivo, del que se dio una descripción general [Von der Linde 1975, Orlowski 1978, Glass 1978] que se mantiene hoy en día en sus aspectos más básicos.

El efecto fotorrefractivo (EFR) tiene su fundamento en el transporte de carga en condiciones de iluminación no homogénea en un material electroóptico. Al exponer el material a iluminación con una longitud de onda apropiada, se generan portadores de carga libre por fotoexcitación desde los niveles de energía fundamentales de las

impurezas a la banda de conducción (o a la de valencia según el material e impureza). Si la iluminación no es homogénea, los portadores se desplazan desde las zonas iluminadas donde son generados a las menos iluminadas, donde se pueden recombinar con impurezas aceptoras (trampas), como se ilustra en la figura 2.2. De esta manera se genera una distribución inhomogénea de carga espacial que da lugar, por efecto electroóptico, a una variación en el índice de refracción. El conjunto de estos procesos es lo que se denomina efecto fotorrefractivo. Un material será fotorrefractivo si cumple las siguientes condiciones:

- Ha de ser un material fotoconductor, es decir, en el que se pueden generar con luz cargas libres susceptibles de desplazarse a lo largo del material.
- Debe poseer tanto donadores fotoexcitables de los que se libera la carga, como aceptores, o trampas, que puedan atrapar esas cargas en otras posiciones.
- Ha de ser electroóptico Pockels (de segundo orden), de manera que el campo eléctrico interno, generado en el material por la diferencia de carga atrapada entre zonas iluminadas y no iluminadas, dé lugar a un cambio en el índice de refracción.

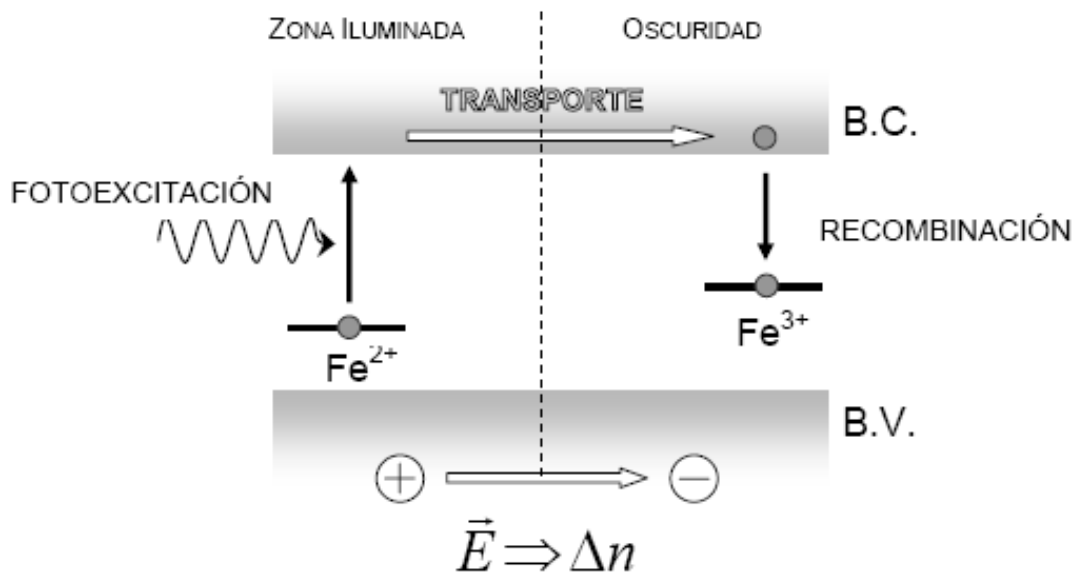


Fig. 2.2. Esquema del transporte de carga en el efecto fotorrefractivo del $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$. La luz excita electrones desde el Fe^{2+} (el donador). Estos viajan por la banda de conducción (BC) hasta que se recombinan en un Fe^{3+} (el aceptor). En este proceso se produce una diferencia de carga neta entre una zona y otra del material, generando un campo eléctrico, que por efecto electroóptico da lugar a un cambio en el índice de refracción.

El efecto fotorrefractivo es un efecto no local, pues el proceso de transporte de carga origina un cambio de índice de refracción desplazado espacialmente respecto al patrón de iluminación. Esta no localidad del EFR es una de las diferencias fundamentales con otros procesos, como puede ser el efecto Kerr óptico no-lineal de tercer orden, en los que la variación de índice depende localmente del campo eléctrico de la luz. El efecto fotorrefractivo, por tanto, es de naturaleza distinta a otras respuestas que involucren susceptibilidades no lineales del medio. La semejanza entre los dos efectos está en la posibilidad de controlar luz con luz. El desfase entre el patrón de iluminación y la red de índice provoca que los propios haces que crean el patrón de cambio de índice sufran dispersión, lo que da lugar a fenómenos sobre los que incidiremos más adelante.

Otra faceta interesante del efecto fotorrefractivo está en las relativamente bajas intensidades que necesitamos para provocarlo. Así como para procesos de generación de segundo armónico o de tercer orden como el Kerr óptico se necesitan potencias luminosas del orden de kW/cm^2 o mayores, en el EFR se suele trabajar frecuentemente con potencias menores de 1 W/cm^2 .

Otro aspecto a destacar es la escala de tiempos en las que opera el efecto FR. Normalmente, el tiempo de respuesta fotorrefractivo oscila entre 10^3 y 10^{-3} s para intensidades en el rango de mW/cm^2 a W/cm^2 , frente a los 10^{-14} segundos típicos en óptica no lineal convencional. El límite fundamental de la respuesta temporal del efecto fotorrefractivo viene determinado por la excitación de los portadores de carga por lo que estos tiempos se pueden alargar o acortar variando la intensidad de luz incidente, llegándose incluso a tiempos de respuesta del orden de nanosegundos o algo mayores para altas intensidades a temperatura ambiente. Para dispositivos optoelectrónicos, interesan tiempos de respuesta cortos, por lo que el EFR podría representar una desventaja. La ventaja es que las variaciones de índice producidas también pueden durar mucho tiempo, pudiendo utilizarse para varias aplicaciones.

2.2. Modelos teóricos

El formalismo teórico comúnmente aceptado para la descripción del EFR fue introducido por Kukhtarev et al. [**Kukhtarev 1979**]. Se trata del modelo de transporte por la banda, que considera intercambio de portadores a través de la banda de conducción entre iones de la misma impureza fotorrefractiva presente (usualmente en

niobato de litio estos son $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), por lo que se denomina modelo de un centro. Un modelo alternativo que describe el transporte de la carga fotoinducida es el modelo de saltos elaborado por Feinberg [Feinberg 1980]. Aunque son conceptualmente distintos y usan un lenguaje y un conjunto de ecuaciones diferentes, ambos modelos dan una descripción equivalente del proceso. El modelo que usaremos y que describiremos en detalle será, no obstante, el de transporte de banda. El modelo se puede simplificar en nuestro caso considerando un sistema unidimensional donde la variación de las magnitudes se produce en la dirección del eje c (dirección z). Las ecuaciones del material según este modelo se describen a continuación:

- 1) La variación temporal de portadores de carga en la banda de conducción es:

$$\frac{\partial n(z,t)}{\partial t} = (s + \sigma I(z))N_D(z,t) - \gamma_R n(z,t)N_A(z,t) - \frac{1}{e} \frac{\partial J(z,t)}{\partial z} \quad (2.1)$$

donde $n(z,t)$ es la concentración de portadores, N_D la de donadores y N_A la de aceptores de carga, σ es la sección eficaz de fotoionización, I la intensidad de la luz, s es el coeficiente de excitación térmica de portadores (normalmente $s \ll \sigma I$), γ_R es la constante de recombinación de carga, e la carga del electrón y $J(z,t)$ la densidad de corriente. La ecuación tiene tres términos de los cuales el primero describe el número de portadores excitados por la luz o térmicamente, el segundo representa el número de portadores atrapados en las trampas, y el tercero el número de portadores transportados a otras posiciones del material en la dirección z .

- 2) La siguiente ecuación muestra la variación temporal de las concentraciones de impurezas donadoras yceptoras, definida por la diferencia entre el número de donadores excitados y los que se forman por recombinación con las trampas:

$$-\frac{\partial N_D(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial N_A(z,t)}{\partial t} = (s + \sigma I(z))N_D(z,t) - \gamma_R n(z,t)N_A(z,t) \quad (2.2)$$

- 3) La última ecuación del modelo es la ecuación de Poisson, que relaciona la carga con las variaciones del campo eléctrico E_s :

$$\frac{\partial E_s(z,t)}{\partial z} = \frac{\rho(z,t)}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N_A(z,t) - N_D^0 - n(z,t)) \quad (2.3)$$

donde $\rho(z,t)$ es la densidad de carga, ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío, ϵ es la constante dieléctrica del material, y N_D^0 es la concentración inicial de donadores.

Restando la ecuación 2.2 respecto a la 2.1 y teniendo en cuenta que la densidad de carga es $\rho(z,t) = e(N_A(z,t) - N_A^0 - n(z,t))$ podemos obtener de aquí la ecuación de continuidad de carga del sistema:

$$\frac{\partial(N_A(z,t) - N_A^0 - n(z,t))}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial \rho(z,t)}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{\partial J(z,t)}{\partial z} \quad (2.4)$$

La densidad de corriente puede escribirse como:

$$J(z,t) = e\mu_e n(z,t)E_s(z,t) + eD \frac{\partial n(z,t)}{\partial z} + e\sigma L_{pv} IN_D(z,t) \quad (2.5)$$

donde $E_s(z,t)$ es el campo eléctrico formado por el campo eléctrico externo aplicado más el campo eléctrico de carga espacial generado a partir del balance de carga, μ_e es la movilidad de los portadores, D la constante de difusión y L_{pv} la longitud de transporte fotovoltaica. Cada uno de los sumandos de la ecuación (2.5) representa precisamente a cada uno de los 3 tipos de mecanismo de transporte que pueden ocurrir en el EFR, respectivamente: efecto fotovoltaico, difusión y deriva en el campo eléctrico. Describamos cada uno de ellos brevemente:

Efecto fotovoltaico: Este término fue ya comentado en el apartado 1.3.2. Consiste en una excitación direccional (a lo largo del eje c) de electrones desde trampas electrónicas fotoexcitables a la banda de conducción. En condiciones de cortocircuito crea una corriente continua a lo largo del eje c ferroeléctrico, y en circuito abierto una diferencia de potencial entre las caras del cristal. El transporte por efecto fotovoltaico es el que da una mayor contribución al efecto fotorrefractivo en $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$. Cuando en determinadas configuraciones no aparece efecto fotovoltaico, el cambio de índice de refracción es mucho menor.

Difusión: Este es el efecto debido a la distribución no homogénea de portadores por el cual estos tienden termodinámicamente a distribuirse uniformemente por todo el material. Por tanto, irán desde las zonas de mayor a las de menor densidad de portadores. Esta corriente será mayor o menor dependiendo de la constante de difusión. Esta constante depende de la temperatura a la que está el material.

Deriva en un campo eléctrico: Los portadores de carga sufren la fuerza eléctrica producida por los campos eléctricos, tanto internos generados por la distribución de cargas como por los posibles campos externos que puedan aplicarse a los cristales. Estas fuerzas también generan una corriente de portadores. En particular el transporte de carga debido al efecto fotovoltaico y a la difusión hace que se genere un campo

eléctrico interno en el material, que va creciendo y oponiéndose a la llegada de nuevos portadores a las regiones menos iluminadas. Este término corresponde a una corriente en sentido contrario que es la que provoca que se llegue a una situación estacionaria en la distribución de carga aunque se mantenga el patrón de iluminación.

La ecuación de ondas dentro del medio se acopla con las ecuaciones anteriores mediante la intensidad de iluminación y la constante dieléctrica del medio:

$$\nabla^2 E_i(z, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial^2 (\epsilon E_i(z, t))}{\partial t^2} = 0 \quad (2.6)$$

donde $E_i(z, t)$ es el campo eléctrico de la luz ($E_i(z, t) \cdot E_i^*(z, t) \propto I(z)$).

Para facilitar la resolución de las ecuaciones del material se hacen ciertas aproximaciones que simplifican los cálculos sin salir de un amplio rango de validez. Para iluminaciones habituales en torno a los mW/cm^2 , la concentración de portadores de carga en las regiones iluminadas es mucho menor que N_A y N_D , y que las diferencias entre estas y sus respectivas concentraciones iniciales. Por lo tanto, podemos despreciar $n(z, t)$ en las expresiones 2.3 y 2.4. Además los portadores de carga alcanzan su valor promedio final con rapidez mucho mayor que la respuesta fotorrefractiva (aproximación adiabática) luego $|\partial n / \partial t| \ll |\partial N_A / \partial t|, |\partial N_D / \partial t|$ y se puede despreciar en la ecuación 2.4. Estas ecuaciones tomarán la siguiente forma:

$$\frac{\partial E_s(z, t)}{\partial z} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N_A(z, t) - N_A^0) \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial (N_A(z, t))}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{\partial J(z, t)}{\partial z} \quad (2.8)$$

que junto con 2.1 y 2.2 forman las ecuaciones del material y tienen un amplio rango de validez.

Existe un modelo de dos centros fotorrefractivos donde se introduce un segundo centro para explicar el cambio de índice a altas intensidades luminosas [Althoff 1991, Jermann 1992]. Se llega a la conclusión de que debe tratarse de una trampa superficial [Jermann 1992], y que además se encuentra en gran concentración, por lo que sólo puede corresponder a un defecto intrínseco del material [Jermann 1993].

2.3 Caracterización por el método holográfico

La técnica holográfica se basa en la iluminación de un material sensible a la luz, en nuestro caso el cristal fotorrefractivo, con el patrón de interferencia generado por la

superposición de dos ondas parcialmente coherentes entre sí. El patrón de interferencia más sencillo de estudiar es el producido por dos haces localmente planos, sin modulaciones que pudieran portar información. En este caso se trata de un patrón de interferencia sinusoidal dentro del material de la forma:

$$I(x, z) = I_0 e^{-\frac{\alpha x}{\cos \theta_g^i}} [1 + m \cos(Kz)] \quad (2.9)$$

donde α es el coeficiente de absorción, $K = 2\pi/\Lambda$ es la frecuencia espacial de la variación de intensidad en la dirección de máxima variación, escogida como dirección z y θ_g^i es el semiángulo entre los haces que interfieren dentro del material. Usaremos los superíndices o e i para indicar si nos referimos a una situación fuera o dentro del material respectivamente. Usaremos los subíndices g y l para referirnos al proceso de grabado o lectura del holograma respectivamente. La frecuencia espacial del patrón de interferencia y el semiángulo entre los haces se relacionan mediante la ley de Bragg:

$$\frac{2\pi}{K} = \Lambda = \frac{\lambda_g^o}{2n_g \sin \theta_g^i} \quad (2.10)$$

donde λ es la longitud de onda en el vacío de los haces de luz, n_g es el índice de refracción del material para esa longitud de onda y polarización de los haces.

En la mayoría de los casos la absorción es despreciable ($\alpha d \ll 1$) por lo que 2.9 se reduce a:

$$I(x, z) = I_0 [1 + m \cos(Kz)] = I_0 + (I_0 m / 2) [e^{iKz} + c.c.] \quad (2.11)$$

donde $I_0 = I_1 + I_2$ es la suma de las intensidades de los dos haces que interfieren y m es la modulación, que se define como:

$$m = 2 \frac{\sqrt{I_1 I_2}}{I_0} \cos(\theta_g^i p) \quad (2.12)$$

donde p es 1 cuando la polarización de la luz está contenida en el plano de incidencia y 0 cuando está contenida en el plano perpendicular al de incidencia.

Ahora vamos a explicar el efecto que las franjas de luz tienen en el material. Cuando la luz incide en el niobato de litio excita a los electrones de los Fe^{2+} a la banda de conducción, convirtiéndose aquellos en Fe^{3+} . Los electrones se desplazan ya sea por difusión, deriva o efecto fotovoltaico, y son atrapados en los Fe^{3+} que hay en las zonas oscuras, pasando a ser Fe^{2+} . De esta forma, se crea una distribución inhomogénea de carga, con exceso de Fe^{3+} , en las zonas iluminadas y defecto del mismo en las oscuras.

Esta distribución inhomogénea de carga produce a su vez un campo de carga espacial que modifica el índice de refracción a través del efecto electroóptico. Esto es, se produce el efecto fotorrefractivo, donde un patrón de franjas de luz crea una red de índice de refracción en el material (Fig. 2.3).

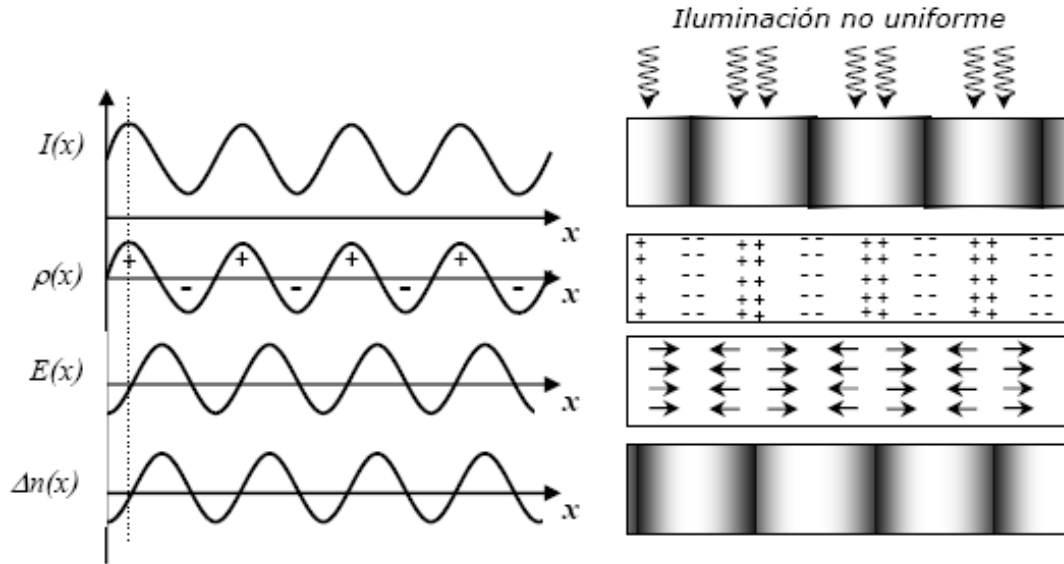


Fig. 2.3. Intensidad de luz, densidad de carga, campo eléctrico y variación del índice de refracción del material debido a la presencia de un patrón no homogéneo de luz.

Cuando se emplea una distribución de intensidad con $m \ll 1$, el cambio de índice que las ecuaciones indican que se genera en el material también sigue un perfil sinusoidal (Fig. 2.4a). En este caso de baja modulación se dice que estamos en el régimen lineal, y tanto las concentraciones de los portadores de carga, como el campo espacial de carga o el perfil del índice de refracción son todos sinusoidales:

$$N_D(z, t) = N_D^0 + \frac{M(t)}{2} [e^{iKz} + c.c.] \quad (2.13)$$

$$N_A(z, t) = N_A^0 - \frac{M(t)}{2} [e^{iKz} + c.c.] \quad (2.14)$$

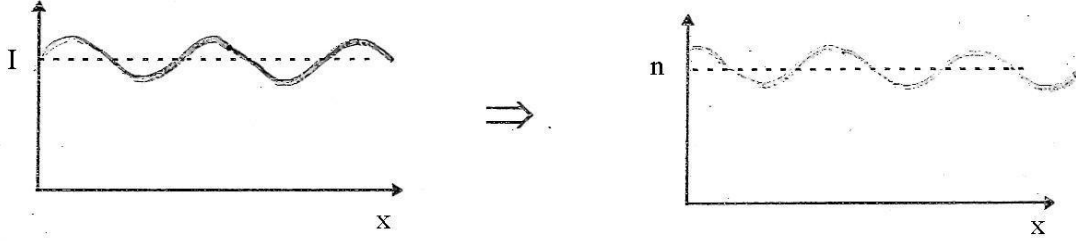
$$E_s(z, t) = \frac{E_s^1(t)}{2} [e^{iKz+\phi} + c.c.] \quad (2.15)$$

$$n(z, t) = n_0 + \frac{\Delta n(t)}{2} [e^{iKz+\phi} + c.c.] \quad (2.16)$$

donde M es la modulación de la carga, E_s^1 es la amplitud del campo espacial de carga, Δn es el cambio de índice de refracción y ϕ el desfase entre la red de índice y el patrón de iluminación. Este desfase es el que hace del efecto fotorrefractivo un efecto no local

respecto al campo óptico incidente. Cuando se considera una mayor modulación m de la luz aparecen armónicos superiores que dan lugar a efectos no lineales [Serrano 1996] (Fig. 2.4b).

a) Régimen lineal $m \ll 1$



b) Régimen no lineal $m \sim 1$

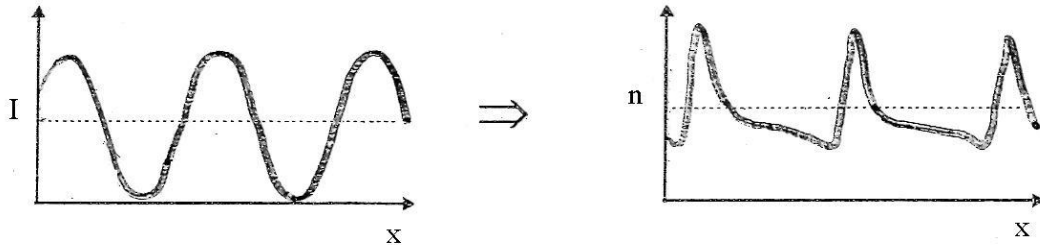


Fig. 2.4. a) Régimen lineal con $m \ll 1$. La red de índice sigue un patrón sinusoidal. b) Régimen no lineal con $m \approx 1$. La red de índice no es sinusoidal, tiene armónicos ($K, 2K, 3K \dots$).

Bajo las hipótesis de baja modulación, la ecuación del campo espacial de carga se puede resolver analíticamente. La solución es:

$$\tilde{E}_s^1(t) = -mE_{eff} \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tilde{\tau}_{pr}}\right) \right) = -m \frac{(E_{pv} + iE_D)E_Q}{E_Q + E_D - iE'_{pv}} \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tilde{\tau}_{pr}}\right) \right) \quad (2.17)$$

donde \tilde{E}_s^1 es el campo espacial de carga complejo, E_{eff} el campo espacial de carga estacionario, E_{pv} es el campo fotovoltaico, E'_{pv} el campo fotovoltaico efectivo, E_D el campo de difusión, E_Q el campo de saturación y $\tilde{\tau}_{pr}$ la constante de tiempo. Estos parámetros tienen las siguientes expresiones:

$$E_D = \frac{K_B T}{e} K \quad (2.18)$$

$$E_Q = \frac{e N_{eff}}{\epsilon \epsilon_0 K} \quad (2.19)$$

$$E'_{pv} = E_{pv} \frac{N_0^A}{N} = \frac{L_{pv} \gamma_R N_0^A}{\mu_e} \frac{N_0^A}{N} \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{\tilde{\tau}_{pr}} = \omega_R + i\omega_i = \frac{1}{\tau_e} \left[\frac{1 + \frac{E_D}{E_Q}}{1 + \frac{E_D}{E_M}} + i \frac{\frac{E'_{pv}}{E_Q}}{\left(1 + \frac{E_D}{E_M}\right)^2} \right] \quad (2.21)$$

$$\text{con } N_{eff} = \frac{N_0^A N_0^D}{N}, \quad \tau_e = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e \mu_e n} \text{ y } E_M = \frac{\gamma_R N_0^A}{\mu_e K}$$

donde N_{eff} es el número efectivo de trampas, $N = N_0^A + N_0^D$ y τ_e la constante de relajación de los electrones de conducción.

En el estado estacionario la amplitud de la variación de índice, así como el desfase entre el patrón de iluminación y la red de índice toman las expresiones:

$$\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r_{ef} \left(\tilde{E}_S^1 \tilde{E}_S^{1*} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} n^3 r_{ef} m E_Q \left[\frac{E_D^2 + E_{pv}^2}{(E_Q + E_D)^2 + E_{pv}^2} \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

$$\Phi = \arctg \left(\Im(\tilde{E}_S^1) / \Re(\tilde{E}_S^1) \right) = \arctg \frac{E_D (E_Q + E_D) + E_{pv}^2 \frac{N_0^A}{N}}{E_{pv} \left(E_Q + E_D \left(1 - \frac{N_0^A}{N} \right) \right)} \quad (2.23)$$

En cuanto a la constante de tiempo, debemos interpretar que la parte real $\Re(\tilde{\tau}_{pr})$ corresponde al tiempo de formación de la red fotorrefractiva, o constante de tiempo del crecimiento de la amplitud de la red, mientras que la parte imaginaria $\Im(\tilde{\tau}_{pr})$ está asociada a la velocidad de desplazamiento de las franjas [Limeres 2000].

2.3.1 Hogramas no estacionarios

Cuando grabamos un holograma en un material fotorrefractivo que está en presencia de un campo eléctrico externo, o en presencia del efecto fotovoltaico, los portadores fotoexcitados se mueven preferentemente en la dirección del campo eléctrico. Debido a este movimiento de los portadores en esa dirección preferente, las franjas de la red de difracción tienden a desplazarse durante el grabado. Si el patrón de iluminación se encuentra fijo en el espacio, tras un desplazamiento inicial que produce el desfase el holograma no podrá moverse más. Por el contrario, si el patrón de iluminación se desplaza continuamente los portadores se moverán con él, y finalmente

dan lugar al desplazamiento del holograma. Existe una velocidad óptima que depende del campo eléctrico responsable del movimiento preferente de los electrones y del tiempo de respuesta del material, para la cual la amplitud de la red grabada se hace máxima. Los hologramas no estacionarios fueron estudiados por primera vez en cristales de BSO en 1981 [Huignard 1981, Stepanov 1982], y analizados en detalle hasta llegar a un formalismo general para materiales fotorrefractivos conocido como formalismo de ondas de carga espacial [Sturman 1993, Aubrecht 1995, Sturman 1995, Pedersen 1999].

Se puede hallar una solución para un holograma no estacionario que se mueve a una velocidad v partiendo de que en este caso el patrón de franjas de iluminación será:

$$I(x, z) = I_0 + (I_0 m / 2) [e^{iKz - iKvt} + c.c.] \quad (2.24)$$

El desarrollo es equivalente al del holograma estacionario y la solución del campo de carga espacial es:

$$\tilde{E}_S^1(t) = -m \frac{(E_{pv} + iE_D)E_Q}{E_Q + E_D - iE'_{pv}} \frac{\omega_R + i\omega_I}{\omega_R + i(\omega_I - Kv)} \left(1 - e^{\frac{-t}{\tau_{pr}}} e^{iKvt} \right) e^{-iKvt} \quad (2.25)$$

Encontraremos este movimiento en nuestros experimentos de registro controlado que se presentan en el capítulo 9.

2.3.2 Difracción por hologramas de volumen

El holograma constituido por la red periódica de índice de refracción se caracteriza por su eficiencia de difracción, definida experimentalmente como:

$$\eta = \frac{I_d}{I_t + I_d} = \frac{I_t^0 - I_t}{I_t^0} \quad (2.26)$$

donde I_d es la intensidad del haz difractado e I_t la intensidad del haz transmitido. Su suma debe coincidir con la intensidad del haz transmitido cuando no hay holograma grabado en el cristal I_t^0 . Calculando la eficiencia a partir de los haces de salida se evita la posible influencia en su valor de la absorción del material y del efecto de las reflexiones en las caras del cristal.

La luz coherente que atraviese el cristal se difractará en la red de volumen de índice de difracción siempre que cumpla la condición de Bragg, cuya expresión es equivalente a la de la ecuación 2.10, aunque al tratarse de un proceso de lectura

consideramos fijo el espaciado entre franjas Λ determinado por los haces de grabado. Es decir:

$$q\lambda_l^i = 2\Lambda \sin \theta_l^i \quad (2.27)$$

donde q es el orden de difracción, λ_l^i es el valor de la longitud de onda del haz de lectura dentro del material y θ_l^i es el ángulo que forma el haz incidente sobre la red en el interior del cristal con la normal al vector \mathbf{K} de la red. Cuando el espesor d del medio de registro es mucho mayor que el espaciado de franjas del holograma Λ ($\Lambda \sim 1\mu m$), el holograma se considera de volumen. En esta tesis trabajaremos sólo con hologramas de volumen. En este caso sólo el orden $q=1$ no es nulo. Debido a que el espesor del material es finito esta condición al final no es tan restrictiva y la intensidad no se hace nula para ángulos muy próximos al de la condición de Bragg.

2.3.3 Configuraciones geométricas de la técnica holográfica

La técnica holográfica presenta principalmente dos configuraciones geométricas diferentes, las cuales poseen diferentes ecuaciones para describir la eficiencia de difracción, son: la geometría de transmisión, y la geometría de reflexión.

2.3.3.1 Geometría de transmisión

En la geometría de transmisión los dos haces de registro holográfico inciden por la misma cara del cristal (Fig. 2.5). En este caso las franjas de interferencia que darán lugar a la red de índice son perpendiculares a la cara por la que entran los haces. Usando la ley de Snell (suponiendo que el medio exterior es aire o vacío) con la ecuación 2.10, y considerando que ambos haces de luz inciden simétricamente respecto a la superficie, tenemos:

$$\Lambda = \frac{\lambda_g^o}{2n_g \sin \theta_g^i} = \frac{\lambda_g^o}{2 \sin \theta_g^o} \quad (2.28)$$

Se puede tratar de manera equivalente la ecuación 2.27, de manera que el ángulo de Bragg exterior al cristal para la lectura de un holograma fijado con un espaciado de red Λ es:

$$\sin \theta_l^o = \frac{\lambda_l^o}{\lambda_g^o} \sin \theta_g^o \quad (2.29)$$

donde los superíndices o e i , se refieren a los haces en el exterior y el interior del cristal respectivamente, y los subíndices g y l se refieren a los haces de grabado y lectura respectivamente.

El rango de espaciado de franjas en geometría de transmisión es desde aproximadamente 230 nm en adelante para las longitudes a las que el Niobato de Litio es sensible.

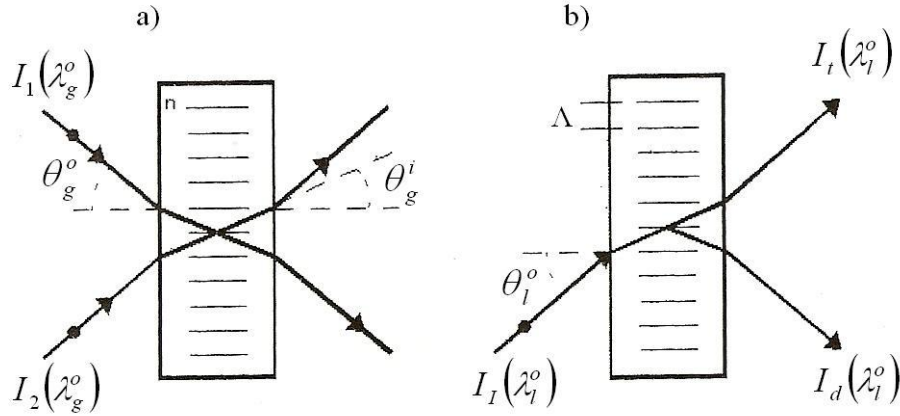


Fig.2.5. Disposición de los haces de a) grabado y b) lectura respecto de la muestra en la geometría de transmisión.

Según la teoría de Kogelnik [Kogelnik 1969], resolviendo la ecuación de ondas para un medio de espesor d con una distribución sinusoidal de índice de refracción, resulta que cuando el haz de luz incide con el ángulo de Bragg, sin considerar absorción, se obtiene una eficiencia de difracción dada por:

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda_l^o \cos \theta_l^i} \right) = \sin^2 \left(\frac{\pi d n^3 r_{ef}}{2 \lambda_l^o \cos \theta_l^i} E_s^1 \right) \quad (2.30)$$

En la figura 2.6 podemos ver como cambia la eficiencia de difracción con la amplitud del campo de carga espacial, que recordemos es proporcional al cambio de índice de refracción, para polarizaciones ordinaria y extraordinaria. Como se puede ver, debido a los diferentes valores de los índices de refracción y coeficientes electroópticos, el cambio de índice de refracción es distinto para las dos polarizaciones, siendo la polarización extraordinaria la que tiene una variación notablemente mayor para el mismo campo de carga espacial.

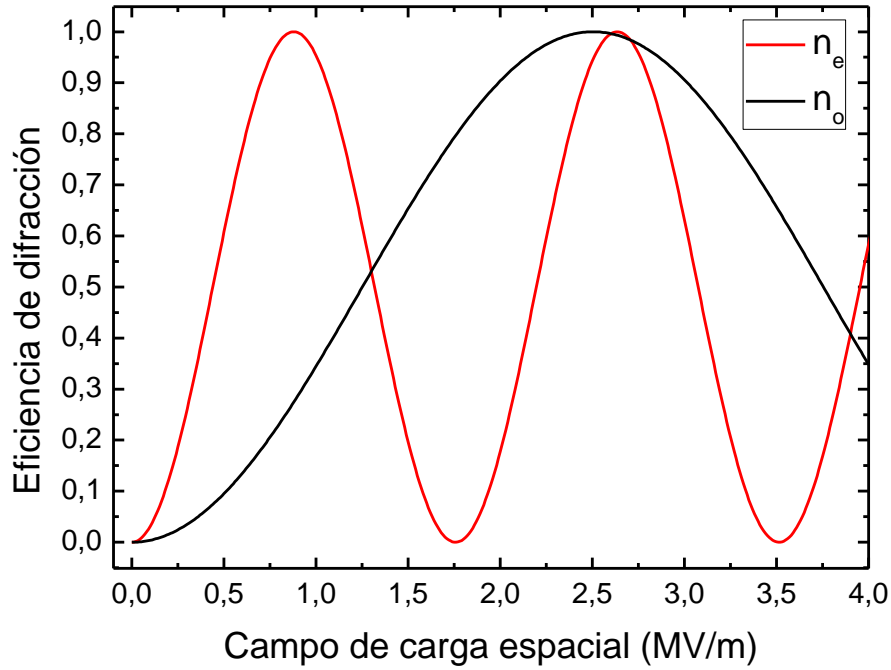


Fig. 2.6. Variación de la eficiencia de difracción con la amplitud de campo de carga espacial para polarización ordinaria (línea negra) y extraordinaria (línea roja) en geometría de transmisión.

Cuando $\eta \ll 1$, podemos aproximar el seno por el argumento de manera que 2.30 se podrá escribir:

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda_l^o \cos \theta_l^i} \right) \approx \left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda_l^o \cos \theta_l^i} \right)^2 \quad (2.31)$$

2.3.3.2 Geometría de reflexión

En la geometría de reflexión los dos haces de registro inciden por caras opuestas del cristal (Fig. 2.7). En este caso las franjas que forman la red de índice son paralelas a las caras por las que entran los haces. La geometría de reflexión da lugar a expresiones más complejas: En este caso para la condición de Bragg expresada con las variables fuera del cristal tenemos [Alvarez 1995]:

$$\Lambda = \frac{\lambda_g^o}{2n_g \sin \theta_g^i} = \frac{\lambda_g^o}{2\sqrt{n_g^2 - \cos^2 \theta_g^o}} \quad (2.32)$$

El ángulo de lectura está relacionado con el ángulo de grabado mediante la ecuación:

$$\cos \theta_l^o = \pm \sqrt{n_l^2 - \left(\frac{\lambda_l^o}{\lambda_g^o} \right)^2 (n_g^2 - \cos^2 \theta_g^o)} \quad (2.33)$$

El rango de espaciado de franjas en geometría de reflexión es limitado, aproximadamente de 96 a 130 nm para longitudes de onda a las que el Niobato de Litio es sensible.

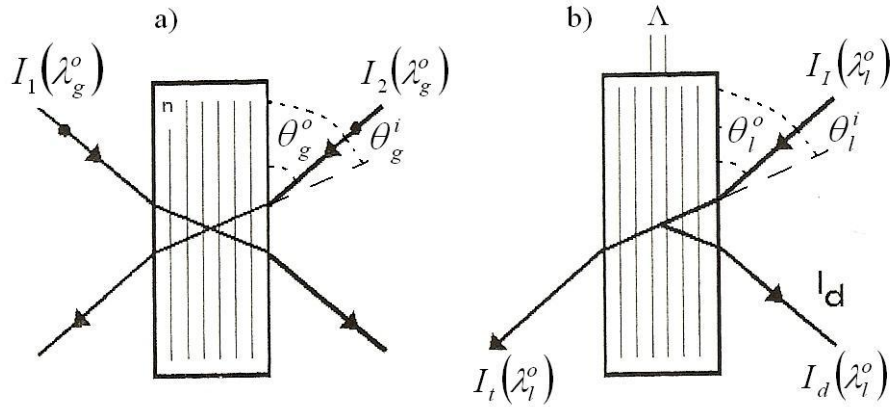


Fig.2.7. Disposición de los haces de a) grabado y b) lectura respecto de la muestra en la geometría de reflexión.

La eficiencia de difracción para un índice de refracción sinusoidal, cuando el haz incide con el ángulo de Bragg sobre un material con un espesor d , y sin considerar absorción, esta dada por:

$$\eta = \tanh^2 \left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda_l^o \cos \theta_l^i} \right) \quad (2.34)$$

En la figura 2.8 podemos ver como cambia la eficiencia de difracción con la amplitud del campo de carga espacial para polarización ordinaria y extraordinaria en geometría de reflexión. En este caso la eficiencia de difracción se acerca asintóticamente a 1 al aumentar el campo de carga espacial. De nuevo el mayor cambio de índice de refracción en la polarización extraordinaria hace que esta se acerque más rápidamente al límite de eficiencia al aumentar el campo de carga espacial.

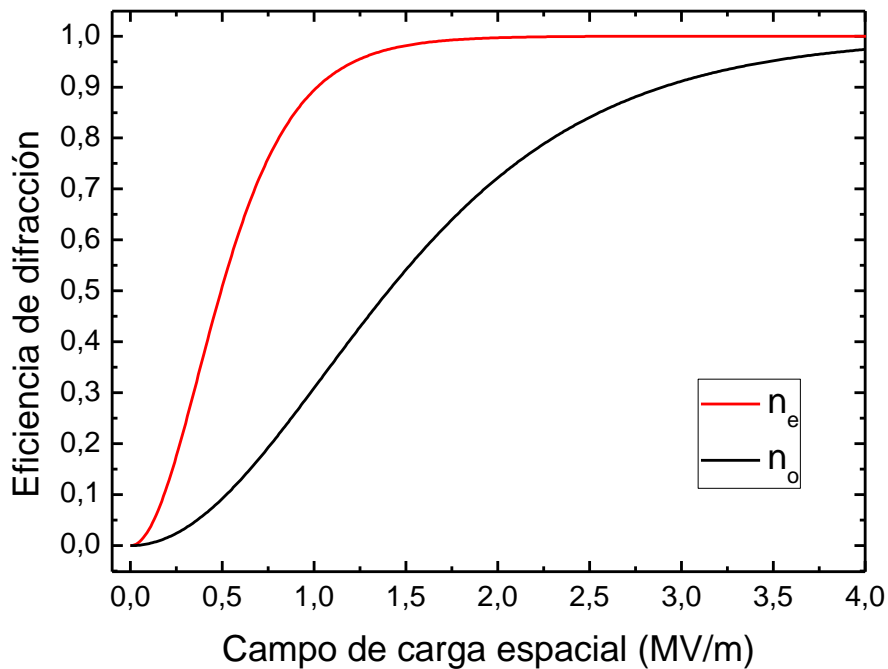


Fig. 2.8. Variación de la eficiencia de difracción con la amplitud de campo de carga espacial para polarización ordinaria (línea negra) y extraordinaria (línea roja) en geometría de reflexión.

2.3.4 Dependencia angular de la eficiencia de difracción para ambas geometrías

En el anterior apartado se han dado las expresiones para la eficiencia de difracción en el ángulo de Bragg. Observando la figura 2.6 podemos ver que la correspondencia entre la eficiencia de difracción y la amplitud del cambio de índice no es unívoca, es decir, existen varias amplitudes de cambio de índice que provocan la misma eficiencia de difracción en geometría de transmisión. En cambio, en geometría de reflexión una vez que la eficiencia alcanza valores cercanos a la unidad variaciones grandes de la amplitud de cambio de índice provocan variaciones muy pequeñas en la eficiencia. Si queremos conocer entonces la amplitud de cambio de índice a partir de la eficiencia de difracción necesitaremos alguna información adicional. Una posibilidad es analizar la dependencia angular de dicha eficiencia. La forma de la dependencia angular de la eficiencia de difracción no sólo nos da información adicional sobre la amplitud del cambio de índice de refracción, sino que además es útil para conocer los comportamientos angulares o espectrales de los dispositivos que se realicen a partir de estas redes de difracción. Como se puede suponer por las figuras 2.6 y 2.8 la dependencia angular de la eficiencia de difracción dependerá también de la geometría. La teoría está de nuevo basada en el trabajo de Kogelnik [Kogelnik 1969],

con las ecuaciones adaptadas para tener en cuenta el ángulo entre haces y la longitud de onda fuera del cristal

Para el caso de geometría de transmisión, la eficiencia de difracción para una muestra de espesor d tiene la expresión:

$$\eta = \frac{\kappa^2}{\kappa^2 + \xi^2} \sin^2 \left(d \sqrt{\kappa^2 + \xi^2} \right) \quad (2.35)$$

donde $\kappa = (\pi n \Delta n) / [\lambda (n^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}]$ es el parámetro de acoplamiento para una modulación del índice de refracción Δn y un ángulo de incidencia Bragg del haz de lectura fuera de la muestra θ_0 . Aquí n es el índice de refracción del cristal para la longitud de onda y polarización de la luz de dicho haz. Por otra parte ξ es el llamado parámetro Off-Bragg, que puede expresarse en términos del ángulo de separación $\Delta\theta$ del haz de lectura respecto del ángulo de Bragg según la expresión $\xi = \pi \Delta\theta \sin(2\theta_0) / \lambda (n^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}$.

Por otra parte, en geometría de reflexión la expresión de la eficiencia de difracción es diferente, y tiene esta forma:

$$\eta = \frac{\text{sh}^2 \left\{ \left[(\kappa d)^2 + \xi^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}}{\text{sh}^2 \left\{ \left[(\kappa d)^2 + \xi^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} + [1 - \xi^2 / (\kappa d)^2]} \quad (2.36)$$

En este caso el parámetro Off-Bragg se expresa en términos del ángulo de incidencia Off-Bragg $\Delta\theta$ y el ángulo Bragg del haz de lectura fuera de la muestra θ_0 como $\xi = [(2\pi nd)/\lambda] \times [(\sin \theta_0 \cos \theta_0) / (n^2 - \sin^2 \theta_0)] \times \Delta\theta$, mientras κ tiene la misma forma que para la otra geometría. Nótese que ambas ecuaciones se transforman en 2.30 y 2.34 respectivamente cuando el parámetro Off-Bragg se hace nulo.

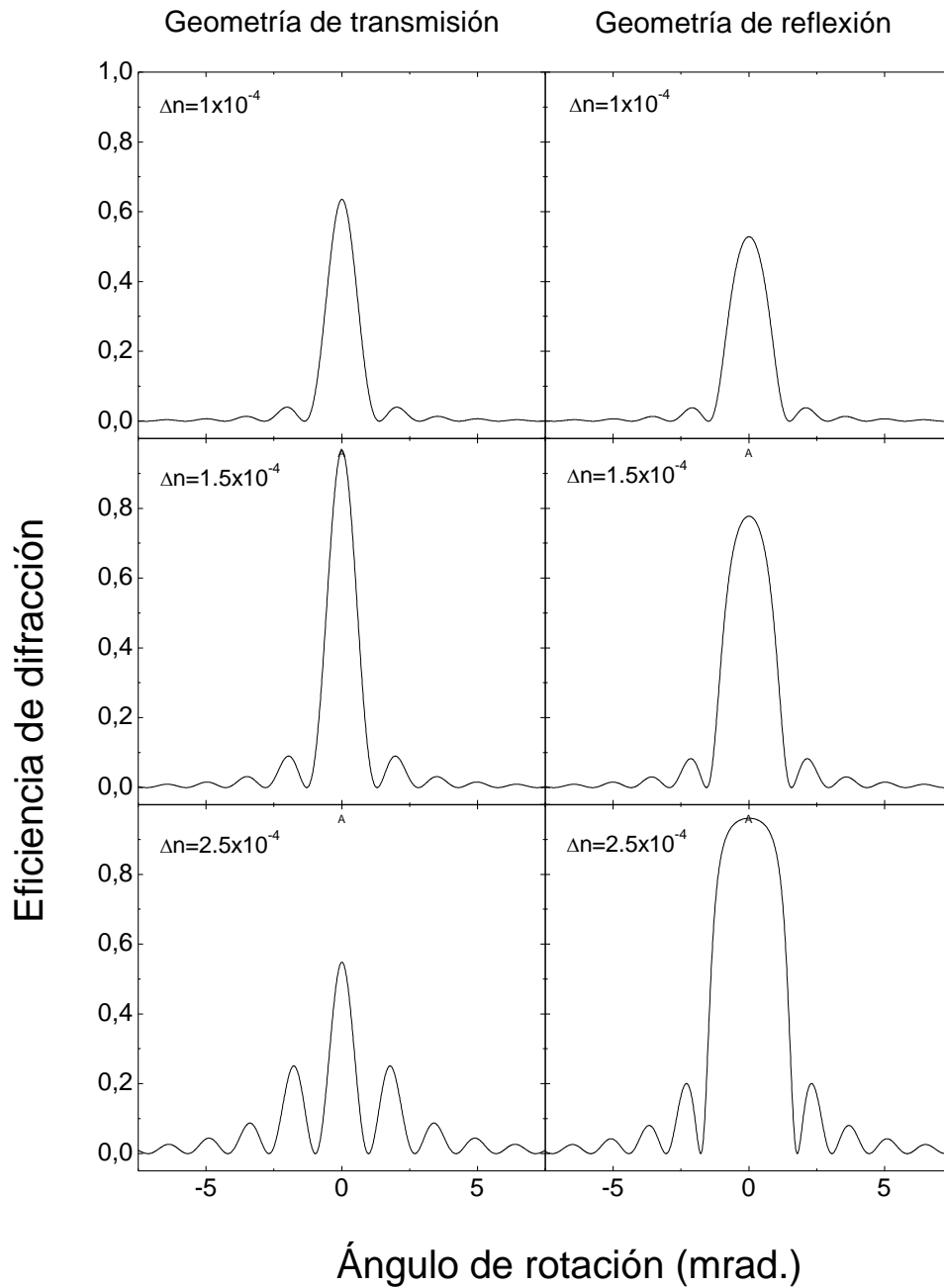


Fig. 2.9. Variación angular teórica de la eficiencia de difracción alrededor del ángulo de Bragg para tres amplitudes de cambio de índice distintas, en ambas geometrías.

Estas ecuaciones por tanto predicen diferentes resultados para la evolución de la eficiencia de difracción con el ángulo de incidencia del haz de lectura, para diferentes amplitudes del cambio de índice, y para cada geometría. En la figura 2.9 se muestra esta variación angular para tres amplitudes de cambio de índice distintas, usando el mismo valor para el resto de los parámetros. La parte izquierda corresponde a geometría de transmisión. En esta geometría se observa como el máximo central

aumenta hasta llegar a eficiencia 1 y después disminuye mientras los máximos laterales siguen aumentando hasta que llega un momento en el que vuelve a aparecer el máximo central. La parte derecha corresponde a geometría de reflexión. En esta geometría el máximo central tiende asintóticamente a 1 mientras se va ensanchando y los máximos laterales aumentan.

2.4 Cinéticas de grabado y borrado

La evolución temporal de la intensidad de la luz difractada por la red de índice durante el registro se conoce como cinética de grabado. Esta se mide generalmente de forma simultánea al registro, mediante un haz láser de una longitud de onda distinta de la de registro, menos activa para el efecto fotorrefractivo y de muy baja intensidad para no afectar al holograma. Se puede usar por ejemplo un haz láser de He-Ne para el niobato de litio. Por su parte la cinética de borrado es la evolución temporal de la intensidad de la luz difractada por la red de índice durante su borrado, sea por iluminar el cristal homogéneamente (borrado óptico), o sea por mantenerlo en oscuridad a una temperatura determinada (borrado térmico). Estas cinéticas proporcionan información relacionada con parámetros microscópicos del cristal como son la sección eficaz de captura de los electrones, su movilidad en la red cristalina, el cambio de índice generado, la energía de activación del proceso... [Tyminski 1985, Baquedano 1987]

Las evoluciones temporales del índice de refracción durante los procesos de grabado y borrado se pueden expresar [de Miguel-Sanz 2002b] como:

$$\Delta n = \Delta n_{sat} (1 - e^{-t/\tau_g}) \quad \text{para el grabado} \quad (2.37)$$

$$\Delta n = \Delta n_{grab} e^{-t/\tau_b} \quad \text{para el borrado} \quad (2.38)$$

donde Δn_{sat} es el cambio de índice de refracción en saturación, Δn_{grab} es el cambio de índice de refracción conseguido durante el grabado. τ_g y τ_b son los tiempos característicos de grabado y borrado del holograma respectivamente.

Experimentalmente en niobato de litio en geometría de transmisión se observa que durante el grabado la eficiencia de difracción tiene una dependencia sinusoidal frente al tiempo (Fig. 2.10). Esto es debido a que en cada máximo el argumento del seno de la función de eficiencia (ec. 2.30) sobrepasa un valor de $n\pi/2$. Se puede observar como las oscilaciones en el borrado se recorren inversamente, a medida que el cambio de índice va disminuyendo. Como se puede ver, los datos experimentales son muy

parecidos a la figura 2.6. La disminución paulatina de la amplitud de los máximos de debe a efectos de dispersión. Se puede observar también como las oscilaciones se van ralentizando a medida que en el grabado alcanzamos mayores valores de Δn , o durante el borrado a medida que vamos haciendo menor este valor, como predicen las ecuaciones 2.37 y 2.38.

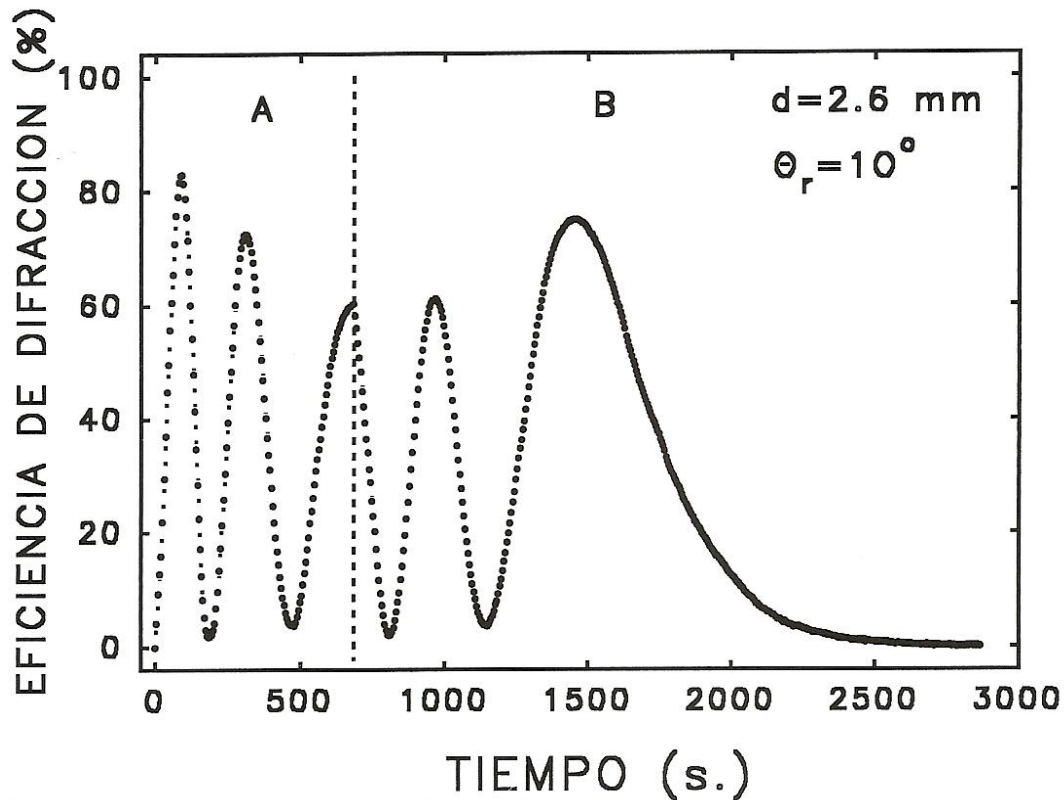


Fig. 2.10 Evolución temporal de la eficiencia de difracción durante A) el grabado y B) el borrado de una red fotorrefractiva [Álvarez-Bravo 1995]

2.5 Figuras de mérito de materiales fotorrefractivos

La utilidad de los materiales fotorrefractivos depende de los valores concretos de las propiedades que caracterizan el efecto fotorrefractivo, que son [Álvarez 1995]:

- Figura de mérito electroóptica, $n_i^3 r_{eff}$ que determina el máximo cambio del índice de refracción, donde n es el índice de refracción y r_{eff} el coeficiente electroóptico para la polarización de la luz utilizada.
- Sensibilidad fotorrefractiva S , o su inverso S^{-1} , que se define como la densidad de energía que se necesita para alcanzar una eficiencia de difracción del 1% para un material de 1 mm de espesor. $S = \Delta n / \alpha W_0$ donde α es el coeficiente de

absorción y $W_0 = I_0 t$ la densidad de energía de la luz incidente necesaria para alcanzar dicha eficiencia de difracción.

- c) Los tiempos de respuesta, tanto del grabado como del borrado de la red fotorrefractiva para una intensidad de iluminación determinada.
- d) El tiempo de almacenamiento, que es el tiempo de borrado en oscuridad a temperatura ambiente.

Para poder hacer una comparación entre distintos materiales fotorrefractivos, en las tablas 2.1 y 2.2 mostramos sus correspondientes valores de las figuras de mérito.

Tabla 2.1. Valores de índice de refracción, coeficiente electroóptico y figura de mérito electroóptica para algunos materiales fotorrefractivos a 514.5 nm [Yariv 1980, Gunter 1982, Nye 1985, Gunter 1988].

| Material fotorrefractivo | Índice de refracción | Coeficiente electroóptico (pm/V) | $n^3 r$ |
|--------------------------|----------------------|----------------------------------|---------|
| LiNbO ₃ | $n_3=2.20$ | $r_{33}=31$ | 358 |
| KNbO ₃ | $n_3=2.23$ | $r_{33}=64$ $r_{42}=380$ | 710 |
| BaTiO ₃ | $n_3=2.36$ | $r_{33}=28$ $r_{51}=1640$ | 368 |
| BSO | $n=2.54$ | $r_{41}=5$ | 82 |
| BGO | $n=2.54$ | $r_{41}=4$ | 56 |
| AsGa | $n=3.60$ | $r_{41}=1.1$ | 51 |
| CdTe | $n=2.84$ | $r_{41}=4.5$ | 103 |
| Polímero HCC132 | $n=1.62$ | $r>50$ | >66 |

De la tabla 2.1 se puede deducir que si se quieren conseguir hologramas con alta eficiencia de difracción los materiales más adecuados son el LiNbO₃, el KNbO₃ y el BaTiO₃. La elección entre estos dependerá de las otras figuras de mérito.

Tabla 2.2. Parámetros característicos de algunos materiales fotorrefractivos. El tiempo de respuesta está tomado para una intensidad de 100 mW/cm² [Arizmendi 1994]

| Material fotorrefractivo | S^{-1} (mJ/cm ²) | Tiempo de respuesta (s) | Tiempo de almacenamiento (s) |
|--------------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| LiNbO ₃ | 1000 | 1 | 10^6 |
| BaTiO ₃ | 60 | 1 | 10^3 |
| BSO | 3 | 10^{-3} | 10^{-2} |
| AsGa | 30 | 10^{-5} | 10^{-4} |

De la tabla 2.2 se deduce que el niobato de litio necesita más intensidad de iluminación para llegar a eficiencias de difracción similares a la de otros materiales

como el BSO. También se ve que los tiempos son relativamente lentos lo que hace al material adecuado para memorias o dispositivos ópticos, pero inadecuado para holografía en tiempo real.

2.6 Aplicaciones del efecto fotorrefractivo

El efecto fotorrefractivo presenta una amplia variedad de aplicaciones entre las que destacan las siguientes:

Memorias holográficas: Algunos materiales fotorrefractivos son adecuados para el almacenamiento de información. Estos materiales han de poseer valores altos del cambio de índice de refracción (que afecta a la cantidad de hologramas que puede almacenar el material con la eficiencia de difracción adecuada), así como valores altos del tiempo de almacenamiento. El niobato de litio es, por tanto, un material excelente para este tipo de memorias [Carrascosa 1988, Pauliat 1991]. El método se basa en almacenar páginas de bits creadas mediante un modulador espacial de luz (ASLM) como hologramas dentro del material. Cada holograma se codifica en el material variando el haz de referencia. El multiplexado de hologramas puede realizarse variando el ángulo de incidencia, la longitud de onda, por codificación de fase, desplazamiento, o mediante la aplicación de un campo eléctrico. Se han conseguido almacenar ~10000 hologramas por centímetro cúbico [Hong 1995]. La lectura de cada holograma particular se hace reproduciendo las condiciones del haz de referencia usadas para su grabado, y la difracción de este se recoge con una cámara CCD.

El límite teórico de las memorias holográficas es de $1/\lambda^3$, que para luz verde corresponde a unos $6 \cdot 10^{12}$ bits/cm³. En la práctica esto está limitado por otros problemas como la difracción de apertura o el solapamiento de información entre hologramas (cross-talk). No obstante, se ha llegado a densidades de información de decenas de Gbits/cm³ [Burr 2001].

Registro a tiempo real e interferometría holográfica: Si durante el grabado de un holograma, la red de índice que se genera es capaz de seguir los cambios que se produzcan en el patrón de iluminación, se dice que el registro es a tiempo real. Para ello el medio fotorrefractivo ha de tener un tiempo de respuesta lo suficientemente rápido. Por ello se usan materiales más rápidos como las silenitas (BSO y BGO). Entre las aplicaciones basadas en este tipo de registro se encuentra la interferometría holográfica. Este tipo de interferometría compara el frente de onda dispersado por un objeto con el

reconstruido de un holograma del mismo objeto previamente grabado. El patrón de interferencias generado proporciona información sobre los cambios producidos en el objeto durante ese intervalo de tiempo [Marrakchi 1988, Xie 1991]. La interferometría holográfica puede ser de doble exposición, de tiempo real o de promedio temporal.

Amplificación de señales ópticas mediante mezcla de dos ondas: Otra aplicación es la amplificación de una señal óptica débil portadora de información, mediante la interferencia de esta con otro haz mucho más intenso y coherente con el primero [Huignard 1981b, Hamel de Montchenault 1987]. Esto es posible debido a la interacción de los dos haces en el medio fotorrefractivo, que al ser un medio no local permite la transferencia de energía entre haces. Los materiales necesitan tener una alta ganancia óptica por lo que es recomendable una figura de mérito electroóptica alta y que además el transporte de carga esté dominado por la difusión.

Conmutación espacial por medio de redes holográficas: La red de índice que se generamos holográficamente en un material fotorrefractivo difractará aquella onda que incida en condición de Bragg. Cualquier variación del espaciado de red modificará la condición de Bragg por lo que se puede pasar de un haz difractado a un transmitido y por tanto conmutar los haces de salida. Esto se puede hacer fácilmente mediante la aplicación de un campo eléctrico [Chiou 1992]. Una figura de mérito electroóptica grande nos permitirá obtener alta eficiencia de difracción. La posibilidad de fijar la red también es conveniente. Otra posibilidad es variar el espaciado de red variando la longitud de onda al grabar [Huignard 1982]. En este caso al tratarse de un holograma dinámico, el tiempo característico determinará la velocidad de operación del conmutador.

Dispositivos de conjugación de fase: El efecto fotorrefractivo es uno de los mecanismos que permiten obtener un espejo conjugador de fase. Este tipo de espejo invierte la componente temporal de la onda de manera que se genera una onda contrapropagante a la onda incidente, pero con la fase invertida respecto a la original. Este tipo de espejos se puede conseguir mediante la mezcla de cuatro ondas dentro de un medio fotorrefractivo [Fisher 1983]. Los materiales necesitan tener una alta ganancia óptica, puesto que usan procesos de mezcla de ondas.

Computación óptica. Redes neuronales: Otra aplicación es su utilización como interconexiones en un ordenador óptico [Marrakchi 1991]. Las interconexiones ópticas parecen particularmente adecuadas, ya que no presentan las limitaciones de las interconexiones electrónicas, tales como interferencias y cableado. También se pueden

usar estos materiales para interconexiones holográficas en redes neuronales [Psaltis 1990]. En las redes neuronales las interconexiones son ponderadas y pueden variar su peso. Naturalmente un tiempo de respuesta bajo es interesante si se quiere aumentar la velocidad de procesamiento, pudiéndose aplicar las soluciones usadas en conmutadores ópticos.

Filtro interferencial fotorrefractivo: Este tipo de filtros basa su funcionamiento en la interferencia entre el haz incidente y sus sucesivas reflexiones con los planos de la red de índice de un holograma de volumen. Una de las ventajas de este tipo de filtros es la capacidad de ajustar fácilmente la longitud de onda reflejada, variando simplemente el ángulo entre los haces de grabado. Esto permite la creación de filtros con un amplio rango de longitudes de onda posibles. Algunas de sus principales aplicaciones son:

- a) Reflector selectivo de la longitud de onda: Estos filtros poseen una gran selectividad espectral, con una anchura de banda de 0.05 nm [Müller 1994] lo que permite seleccionar la longitud de onda que se desea filtrar con mucha precisión.
- b) Espejos holográficos convergentes y divergentes. Usando la técnica holográfica usual y modificando el frente de onda de uno de los haces de grabado, por ejemplo mediante una lente, se conseguirá que la difracción del holograma grabado converja en el mismo punto donde estaba el foco de la lente [Margariños 1985].
- c) Separador entre luz coherente e incoherente: Tal como se construye el filtro interferencial, sólo la luz coherente será reflejada eficientemente. Este filtrado puede usarse para aumentar la ganancia de un láser [Margariños 1987].
- d) Espectroscopia de alta resolución: El uso de filtros cuyas líneas espectrales coincidan con un espectro conocido ayuda a eliminar el ruido y a identificar rápidamente si el espectro coincide con la emisión a detectar. Una alta eficiencia y la posibilidad de fijar varios espectros en el mismo material son características muy aconsejables. Esta aplicación se puede usar en todo tipos de estudios espectroscópicos, desde astronomía hasta la identificación de analitos [Cao 2009].
- e) LIDAR: Es un dispositivo que consta de un emisor óptico, que frecuentemente consiste en un láser que se dirige hacia el espacio, y de un receptor con un telescopio provisto de filtros que sólo dejan pasar la longitud de onda del láser y

minimizan la radiación de fondo. Las señales que refleja la atmósfera son recibidas, amplificadas y registradas. Esto permite obtener datos atmosféricos precisos [**Esteban 1979**].

- f) Microscopios confocales: Se ha usado un filtro fotorrefractivo como sustituto del diafragma usado en este tipo de microscopios [**Barbastathis 1999**]. Su papel es seleccionar y discriminar la luz que viene del foco con respecto a la que venga de otros lugares o distancias. Debido a la selectividad Bragg del holograma de volumen la discriminación es muy precisa, además de tener otras ventajas como la disminución de aberraciones.
- g) Multi- y demultiplexadores por longitud de onda, para separar canales de información en sistemas DWDM (Multiplexado denso por división en longitudes de onda) [**Breer 1998, Nee 2003**].

Óptica integrada: Las redes de difracción integradas en guías de onda superficiales permiten múltiples aplicaciones, como en DWDM [**Leyva 1994, Nee 2003, Liu 2006, Runde 2007**], en láseres integrados en guías de onda (donde las redes de difracción pueden actuar de espejos de la cavidad láser) [**Das 2001**], o en acopladores [**Hukriede 2003**]. Para estas aplicaciones es necesario un material con la posibilidad de integrar guías de ondas en él, con una alta eficiencia de difracción de las redes fotorrefractivas, así como la posibilidad de fijar estas redes para formar los dispositivos, características todas ellas que presenta el niobato de litio.

Correlador óptico fotorrefractivo: En un correlador óptico fotorrefractivo las transformadas de Fourier de las imágenes de referencia se almacenan como hologramas en el medio fotorrefractivo. Una vez grabado, se hace incidir en el material la transformada de Fourier de las imágenes problema. Sólo se producirá un haz difractado si las imágenes están correlacionadas [**de Miguel-Sanz 2000**]. Se requiere un material con alta eficiencia de difracción y un alto tiempo de borrado o la posibilidad de fijar los hologramas para su posterior comparación.

3. FIJADO Y REVELADO DE HOLOGRAMAS EN NIOBATO DE LITIO

3. Fijado y revelado de hologramas en niobato de litio

3.1 Introducción

Uno de los principales problemas para aquellas aplicaciones que necesiten hologramas fotorrefractivos estables es el borrado parcial con cada lectura o durante el tiempo en que el material permanece expuesto a la luz. Para paliar este problema se buscó un método que permitiese conservar la información grabada en el material durante el mayor tiempo posible. Amodei y Staebler [**Amodei 1971**] indicaron un proceso térmico que permite la estabilización de hologramas en niobato de litio. Denominaron a este proceso fijado térmico de hologramas. Procesos de fijado similares se han encontrado en otros materiales fotorrefractivos como BSO [**Arizmendi 1989**], BaTiO₃ [**Kirilov 1991**], KNbO₃ [**Montemezzani 1993**], KTN [**Leyva 1991**], KLTN [**Leyva 1995**], SBN:75 [**Qiao 1993**], polímeros [**Cheng 1997**]... El método de fijado presenta particularidades concretas para cada material.

El fijado térmico en niobato de litio se realiza calentando la muestra entre 120 y 180°C, y manteniendo esa temperatura durante cierto tiempo (varios minutos). Se puede hacer mientras se graba, en cuyo caso se denomina fijado simultáneo, o tras un grabado a temperatura ambiente calentando en oscuridad, en cuyo caso se denomina fijado secuencial. Tras el calentamiento, la muestra se enfría en oscuridad hasta alcanzar la temperatura ambiente. Tras este proceso se observa experimentalmente que la eficiencia de difracción ha caído casi completamente.

Una vez a temperatura ambiente se ilumina la muestra con luz homogénea, lo que se conoce como proceso de revelado. Se observa experimentalmente como la difracción vuelve a aumentar hasta alcanzar un valor estable. El holograma resultante no puede ser borrado ópticamente. No obstante puede ser borrado a temperaturas por encima de los 250° C.

3.2 El fijado secuencial

En este proceso de fijado el grabado del holograma y su posterior fijado se realizan de forma secuencial. Cuando se comienza el fijado la muestra contiene una distribución inhomogénea de donadores y aceptores generada durante el grabado de la red holográfica. Finalizado el grabado se calienta la muestra en oscuridad, generalmente

a temperaturas alrededor de 150° C. A esta temperatura, en oscuridad, los electrones atrapados en los iones de hierro (Fe^{2+}) son mucho menos móviles que los iones hidrógeno, y estos últimos se desplazan hasta compensar el campo eléctrico creado por las cargas electrónicas atrapadas en las trampas. Después de un tiempo suficiente para optimizar este proceso, unos 15 minutos a 150 °C, se baja a temperatura ambiente, donde los protones tienen una movilidad muy baja y la distribución queda fija. Acto seguido se revela el material con luz uniforme a temperatura ambiente.

3.2.1 Descripción teórica

En $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ se generan portadores de carga libre a partir de impurezas fotoexcitables, que en este caso corresponden a donores Fe^{2+} , usando longitudes de onda en torno a los 500 nm. Como comentamos en el anterior capítulo, estos electrones se transportarán y serán atrapados por aceptores Fe^{3+} . De esta manera se redistribuye la carga electrónica y se crea un campo de carga espacial. Por otra parte, los protones provenientes de las impurezas de Hidrógeno con las que se ha crecido el cristal pueden ser activados térmicamente y podrán moverse debido a la acción de un campo eléctrico o a gradientes en su concentración, si la temperatura es lo suficientemente elevada.

La redistribución de carga en materiales fotorrefractivos es descrita por las ecuaciones de Kukhtarev [**Kukhtarev 1979**] ampliamente tratadas en el anterior capítulo. Para describir los procesos de fijado y revelado hay que tener en cuenta tanto la carga electrónica como la iónica (protones en este caso). A continuación se presentan las ecuaciones del material en un modelo unidimensional [**Carrascosa 1990, Sturman 1998, Limeres 2000**] En estas ecuaciones se incluye tanto la excitación óptica de los electrones como la térmica. Las ecuaciones que describen el proceso se derivan de las ecuaciones 2.1-2.5, incluyendo las cargas iónicas:

$$\frac{\partial n(z,t)}{\partial t} = (s + \sigma I(z,t))N_D(z,t) - \gamma_R n(z,t)N_A(z,t) - \frac{1}{e} \frac{\partial J_e(z,t)}{\partial z} \quad (3.1)$$

$$-\frac{\partial N_D(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial N_A(z,t)}{\partial t} = (s + \sigma I(z,t))N_D(z,t) - \gamma_R n(z,t)N_A(z,t) \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial E_s(z,t)}{\partial z} = \frac{\rho(z,t)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial H(z,t)}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{\partial J_h(z,t)}{\partial z} \quad (3.4)$$

$$J_e(z,t) = e\mu_e n(z,t)E_s(z,t) + eD_e \frac{\partial n(z,t)}{\partial z} + e\sigma L_{pv} N_D(z,t)I(z,t) \quad (3.5)$$

$$J_h(z,t) = e\mu_h H(z,t)E_s(z,t) - eD_h \frac{\partial H(z,t)}{\partial z} \quad (3.6)$$

donde $n(z,t)$ es la concentración de carga electrónica, N_D la de donadores, N_A la de aceptores de carga y $H(z,t)$ la de protones, $s = s_0 \exp(-\varepsilon_D / K_B T)$ es el coeficiente de excitación térmica o la probabilidad de ionización térmica de donores por unidad de tiempo, σ es la sección eficaz de fotoionización, $I(z,t)$ la intensidad de la luz, γ_R es la constante de recombinación de carga, e la carga del electrón, $J_e(z,t)$ y $J_h(z,t)$ son las densidades de corriente electrónica y protónica respectivamente, $\rho(z,t)$ es la densidad de carga, ε_0 es la permitividad dieléctrica del vacío, ε es la constante dieléctrica del material, $E_s(z,t)$ es el campo de carga espacial, μ_e y μ_h son las movilidades de los electrones y los protones respectivamente, $D_e = D_{0e} \exp(-\varepsilon_e / K_B T) = \mu_e K_B T / e$ y $D_h = D_{0h} \exp(-\varepsilon_h / K_B T) = \mu_h K_B T / e$ las constantes de difusión para los electrones y para los protones, ε_e y ε_h , las energías de activación de la difusión para electrones y protones respectivamente y L_{pv} la longitud de transporte fotovoltaica.

Usando la misma aproximación ya aplicada a la ecuación 2.7 pero teniendo ahora en cuenta la contribución de los protones a la densidad de carga tenemos que esta es:

$$\rho(z,t) = \left[(H(z,t) - H_0) + (N_A(z,t) - N_A^0) \right] e \quad (3.7)$$

donde H_0 y N_A^0 son las concentraciones iniciales de protones y aceptores respectivamente.

Si partimos de un patrón sinusoidal de iluminación como el de la ecuación 2.11 y suponiendo una modulación pequeña $m \ll 1$ (estamos en el régimen lineal), y considerando que las modulaciones de las redes de impurezas son pequeñas respecto a las concentraciones iniciales, las demás variables seguirán un patrón también sinusoidal tal que:

$$N_D(z,t) = N_D^0 + M(t) [e^{iKz} + c.c.] \quad (3.8)$$

$$N_A(z,t) = N_A^0 - M(t) [e^{iKz} + c.c.] \quad (3.9)$$

$$H(z,t) = H_0 + h(t) [e^{iKz} + c.c.] \quad (3.10)$$

Aplicando las aproximaciones usuales, al sustituir estas ecuaciones en el sistema de ecuaciones 3.1-3.6 tenemos, después de ciertas manipulaciones [Sturman 1998]:

$$\frac{\partial M(t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau'_e} (1 + \xi_e) M(t) + \frac{1}{\tau'_e} h(t) = F_K \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial h(t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau_h} (1 + \xi_h) h(t) + \frac{1}{\tau_h} m(t) = 0 \quad (3.12)$$

$$\tau'_e = \tau_e \left(1 + \frac{K^2 D_e}{\gamma_R N_A^0} \right); \quad \tau_e = \tau_e^{ph} + \tau_e^T = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e \mu_e (\bar{n}^{ph} + \bar{n}^T)}; \quad \tau_h = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e \mu_h H_0};$$

$$\xi_e = \frac{E_D}{E_Q} - i \frac{E'_{pv}}{E_Q} \frac{\tau_e}{\tau_e^{ph}}; \quad \xi_h = \frac{E_D}{E_Q} \frac{N_{eff}}{H_0} = \frac{K_B T}{e^2} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 K^2}{H_0}; \quad \tilde{F}_K = -i \frac{m}{2} \frac{N_{eff}}{\tau_e^{ph}} \frac{E_{pv} + i E_D}{E_Q}$$

donde τ_e y τ_h son las constantes de relajación de los electrones y protones respectivamente, τ_e^{ph} y τ_e^T las contribuciones óptica y térmica respectivamente a la constante de relajación. Incluso para espaciados de red del orden de la longitud de onda, $K^2 D_e / \gamma_R N_A^0 \ll 1$ luego se puede considerar que $\tau'_e \approx \tau_e$.

El campo de carga espacial, que puede determinarse a partir de la eficiencia de difracción, se obtiene de la ecuación 3.3 en términos de las concentraciones de aceptores y protones como:

$$\tilde{E}_S^1(t) = -i E_Q \frac{(M(t) + h(t))}{N} \quad (3.13)$$

Las evoluciones temporales de $M(t)$, $h(t)$ y $\tilde{E}_S^1(t)$ están caracterizadas por dos exponenciales con sendos modos de relajación, uno rápido τ_R y uno lento τ_L . Cuando estamos bajo iluminación constante o en oscuridad tenemos $m=0$, por lo que $F_K=0$ en la ecuación 3.11. Bajo este supuesto, las evoluciones temporales de $M(t)$, $h(t)$ y $\tilde{E}_S^1(t)$ vendrán dadas por:

$$M(t) = M_R e^{-\frac{t}{\tau_R}} + M_L e^{-\frac{t}{\tau_L}} \quad (3.14)$$

$$h(t) = h_R e^{-\frac{t}{\tau_R}} + h_L e^{-\frac{t}{\tau_L}} \quad (3.15)$$

$$\tilde{E}_S^1(t) = \tilde{E}_R e^{-\frac{t}{\tau_R}} + \tilde{E}_L e^{-\frac{t}{\tau_L}} \quad (3.16)$$

Donde los modos de relajación rápido y lento vienen expresados por:

$$\tau_{R,L} = \left[\frac{\tau_e(1+\xi_h) + \tau_h(1+\xi_e)}{2\tau_e\tau_h} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\tau_e^{-1} + \tau_h^{-1}\right)^2 + 2\left(\frac{\xi_e}{\tau_e^2} + \frac{\xi_h}{\tau_h^2}\right) - 2\frac{(\xi_e + \xi_h)}{\tau_e\tau_h}} \right]^{-1} \quad (3.17)$$

Estas constantes de tiempo son, en general, variables complejas por lo que la evolución temporal, además de experimentar crecimientos y decrecimientos exponenciales, puede presentar comportamientos oscilatorios [Sturman 1998, Limeres 2000]. Además, a menos que la muestra de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ tenga una muy alta concentración de Fe^{3+} , los parámetros ξ_e y ξ_h son mucho menores que 1. En este caso, los modos de relajación pueden simplificar mucho, quedando:

$$\tau_R = \frac{\tau_e\tau_h}{\tau_e + \tau_h} \quad (3.18)$$

$$\tau_L = \frac{\tau_e + \tau_h}{\xi_e + \xi_h} \quad (3.19)$$

Se puede observar que τ_R está dominado por los portadores de carga más rápidos, con el tiempo de relajación más pequeño. Por otra parte, τ_L está dominado por los portadores de carga más lentos y su valor será mayor cuanto menor sea el denominador $\xi_e + \xi_h$. Debido a esto, en general sucede que $\tau_R \ll \tau_L$, y estos procesos corresponden a las etapas de evolución del sistema rápida y lenta. Para las condiciones normales de fijado secuencial $I = 0$, puesto que se fija en oscuridad, por lo que $\tau_e = \tau_e^T$. En el rango de temperaturas usual (100 °C - 180 °C) $\tau_h \ll \tau_e^T$ luego:

$$\tau_R \cong \tau_h ; \quad \tau_L \cong \tau_e^T \frac{E_Q}{E_D} \left(1 + \frac{N_{eff}}{H_0}\right)^{-1} = \tau_e^T \frac{e^2 N_{eff}}{\varepsilon \varepsilon_0 K^2 K_B T} \left(1 + \frac{N_{eff}}{H_0}\right)^{-1} \quad (3.20)$$

Esto es, el proceso rápido está dominado por las cargas protónicas, y corresponde al apantallamiento de la red electrónica grabada por estas cargas. El proceso lento está dominado por la difusión térmica de los electrones, y se corresponde con la disminución de la amplitud de la red electrónica grabada. Ambos son procesos térmicamente activados, el rápido con una energía de activación iónica ε_h y el lento con una energía de activación electrónica en oscuridad ε_e^T .

Si usamos explícitamente los tiempos de relajación 3.18 y 3.19 en el sistema de ecuaciones diferenciales 3.14-3.16 obtenemos las relaciones entre las amplitudes de las redes electrónica y protónica asociadas a cada tipo de proceso, R y L:

$$H_R \tau_h = M_R \tau_e \quad ; \quad H_L = - \left(1 + \frac{\xi_e \tau_h - \xi_h \tau_e}{\tau_e + \tau_h} \right) M_L \quad (3.21)$$

Las condiciones iniciales de las modulaciones en el fijado secuencial son $M(0) = M_0$ y $h(0) = 0$. Con estas condiciones, las ecuaciones 3.21 y las aproximaciones dadas, se pueden hallar las amplitudes de las soluciones 3.14-3.16. Estas son:

$$M_R = \frac{M_0}{1 + \frac{\tau_e}{\tau_h}} \quad ; \quad M_L = \frac{M_0}{(1 - \xi_h) \left(1 + \frac{\tau_h}{\tau_e} \right)} \quad (3.22)$$

$$h_R = \frac{M_0}{1 + \frac{\tau_h}{\tau_e}} \quad ; \quad h_L = - \frac{M_0}{1 + \frac{\tau_h}{\tau_e}} \quad (3.23)$$

$$\tilde{E}_R \approx \tilde{E}_0 = -i \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0 K} M_0 \quad ; \quad \tilde{E}_L = \frac{\xi_h \tilde{E}_0}{1 + \frac{\tau_h}{\tau_e}} \approx \xi_h \tilde{E}_0 \quad (3.24)$$

Observemos que $N_R / H_R = \tau_h / \tau_e \ll 1$, lo que significa que solamente la red protónica se modifica sustancialmente durante la etapa rápida, es decir, se genera una red protónica que compensa la electrónica, la cual apenas varía. Después, ambas caerán simultánea y lentamente. Este sería el proceso de homogeneización de todas las cargas que no llega a producirse porque reducimos la temperatura a ambiente. En cuanto al campo de carga espacial, este posee una amplitud inicial E_0 , proporcional a la amplitud de la red electrónica, que caerá rápidamente durante el proceso rápido hasta llegar a una amplitud casi estacionaria y muy pequeña respecto al valor inicial, que corresponde con la parte no compensada entre las redes de carga. Este campo residual se ha usado para obtener la sección eficaz de absorción de la banda de “stretching” de los protones [Muller 1992].

3.3 El fijado simultáneo

En este proceso el grabado del holograma y su fijado térmico se realizan al mismo tiempo. Para ello se comienza el grabado con la muestra a alta temperatura. La diferencia fundamental entre el fijado secuencial y el simultáneo es que en éste último la distribución de carga electrónica, que está siendo generada por los haces de luz de grabado, queda casi instantáneamente compensada por la carga iónica, generándose así dos patrones de carga autocompensados. No existe por tanto un campo de carga espacial

neto apreciable, por lo que no se limita el crecimiento de la distribución de la carga electrónica. En este caso, la amplitud del holograma final se verá limitada sólo por la carga disponible de la especie menos numerosa. En el grabado secuencial por el contrario, el movimiento de la carga electrónica durante el grabado cesa cuando el campo eléctrico generado por la distribución misma impide su propio crecimiento. Debido a esta diferencia, el cambio de índice máximo de la red electrónica es considerablemente mayor para el fijado simultáneo. La diferencia encontrada en el valor máximo del cambio de índice de los hologramas fijados simultáneamente respecto a los fijados secuencialmente parece depender de la geometría utilizada [Heune 1996].

Los principales inconvenientes del fijado simultáneo son la dificultad de controlar las inestabilidades en el grabado de la red, debido a fluctuaciones de la temperatura en la muestra y a corrientes convectivas del aire por la diferencia de temperaturas, y las variaciones del espaciado de franjas al cambiar la temperatura por dilatación del cristal.

3.3.1 Descripción teórica

En este caso, tomando como punto de partida el sistema de ecuaciones 3.11 y 3.12, el factor F_K es distinto de cero. Por otra parte las modulaciones iniciales son nulas: $M(0) = 0$ y $h(0) = 0$. Las soluciones para las amplitudes de las redes electrónica, protónica y el campo de carga espacial tienen la siguiente forma:

$$M(t) = M_R \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_R}} \right) + M_L \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_L}} \right) \quad (3.25)$$

$$h(t) = h_R \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_R}} \right) + h_L \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_L}} \right) \quad (3.26)$$

$$\tilde{E}_S^1(t) = \tilde{E}_R \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_R}} \right) + \tilde{E}_L \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_L}} \right) \quad (3.27)$$

La suma de las amplitudes asociadas a los procesos rápido y lento nos proporciona el valor de las amplitudes de las redes en el estado estacionario: $M(\infty) = M_R + M_L$, $h(\infty) = h_R + h_L$ y $\tilde{E}_S^1(\infty) = \tilde{E}_R + \tilde{E}_L$.

Resolviendo el sistema dado por las ecuaciones 3.25-3.27 y teniendo en cuenta que las amplitudes están acopladas mediante las relaciones 3.21, podemos obtener las expresiones explícitas de las amplitudes:

$$N_R = -\frac{imN_{eff}}{2} \frac{E_{eff}}{E_Q} \frac{\tau_e}{\tau_e^{ph}} \frac{\tau_h}{\tau_e + \tau_h} \quad ; \quad N_L = -\frac{imN_{eff}}{2} \frac{E_{eff}}{E_Q} \frac{\tau_e}{\tau_e^{ph}} \frac{\left(1 + \frac{\tau_e \xi_h}{(\tau_e + \tau_h)}\right)}{(\xi_e + \xi_h)} \quad (3.28)$$

$$h_R = -\frac{imN_{eff}}{2} \frac{E_{eff}}{E_Q} \frac{\tau_e}{\tau_e^{ph}} \frac{\tau_e}{\tau_e + \tau_h} \quad ; \quad h_L = \frac{imN_{eff}}{2} \frac{E_{eff}}{E_Q} \frac{\tau}{\tau_e^{ph}} \frac{\left(1 + \frac{\tau_h \xi_e}{(\tau_e + \tau_h)}\right)}{(\xi_e + \xi_h)} \quad (3.29)$$

$$E_R = \frac{m}{2} E_{eff} \frac{\tau_e}{\tau_e^{ph}} \quad ; \quad E_L = \frac{m}{2} E_{eff} \frac{\tau}{\tau_e^{ph}} \frac{(\tau_e \xi_h - \tau_h \xi_e)}{\tau_h (\xi_e + \xi_h)} \quad (3.30)$$

donde $E_{eff} = E_{pv} + iE_D$ es el campo de deriva efectivo y $\tau^{-1} = \tau_e^{-1} + \tau_h^{-1}$ el inverso del tiempo de relajación dieléctrica efectivo global. Las amplitudes de la red electrónica y la red protónica en la fase lenta son prácticamente iguales. Esto quiere decir que a tiempos t tales que $\tau_R \ll t$, las redes quedan casi completamente compensadas (Fig. 3.1).

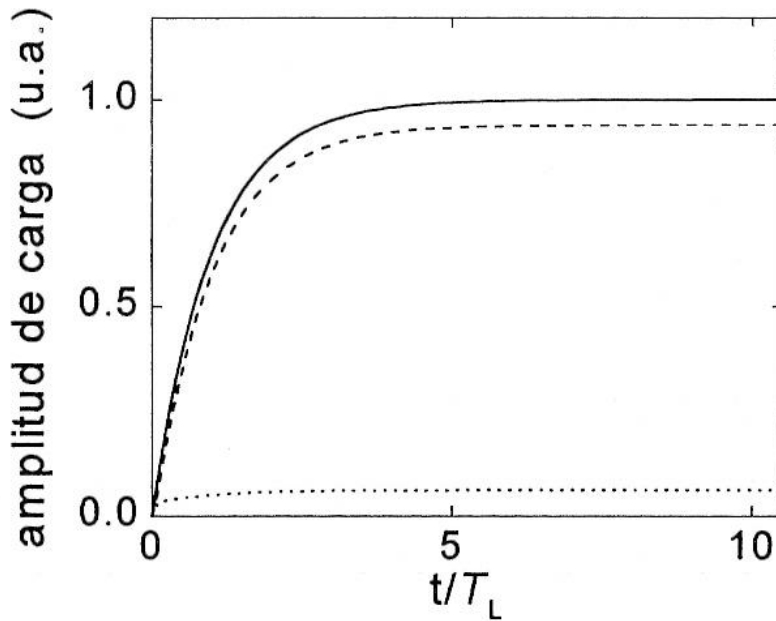


Fig. 3.1. Evolución temporal de amplitud de carga electrónica (línea continua), protónica (línea discontinua) y la resultante total (línea de puntos) para un grabado simultáneo a 170 °C [Limeres 2000].

3.4. El Revelado

Una vez la red electrónica ha quedado compensada durante el proceso de fijado, el campo eléctrico resultante y, por tanto, la red de índice de refracción son muy pequeños, no importa lo profundas que sean ambas redes de carga. Por otro lado a temperatura ambiente la movilidad de las cargas por difusión térmica es muy pequeña,

por lo que la red protónica es prácticamente inmóvil. Evidentemente la red electrónica sigue siendo sensible a la luz de la longitud de onda adecuada. El objetivo del revelado es producir la mayor distribución de campo de carga espacial descompensada, que dé lugar a una distribución intensa de cambio de índice de refracción. Para ello se ilumina la muestra con luz homogénea. Bajo su efecto los electrones se moverán de las zonas con mayor concentración de carga electrónica hacia las zonas con menor concentración. A este movimiento se opondrá el campo eléctrico que se genera al ir descompensando ambas redes. En el equilibrio se habrá llegado a una situación donde la red electrónica habrá sido borrada parcialmente. Si el material es fotovoltaico como ocurre con el niobato de litio dopado con hierro, se produce además un desfase adicional entre las redes electrónica y protónica que produce una mayor amplitud del campo de carga espacial. De aquí la importancia del efecto fotovoltaico para obtener alta eficiencia de difracción revelada [Tong 1997, Wesner 2001].

Aunque lo más usual para realizar el revelado del holograma es iluminar con luz homogénea, el revelado también se puede realizar con un patrón de iluminación. En particular Carrascosa et al. [Carrascosa 1998] propusieron usar el mismo patrón de iluminación usado en el grabado, pero desfasado 180° respecto al patrón de luz de grabado. En este caso se consigue una reducción de la amplitud de la red electrónica considerablemente mayor a la obtenida con luz uniforme, y un revelado más rápido [Carrascosa 1998]. Este revelado se denomina selectivo y es especialmente útil para cristales donde se han fijado varios hologramas pero sólo se quiere potenciar uno en concreto.

3.4.1. Descripción teórica

En el revelado con luz uniforme tenemos de nuevo $m=0$, por lo que $F_K = 0$. Estando a temperatura ambiente, $\tau_e^{ph} \ll \tau_h, \tau_e^T$. Ahora no podemos dar por sentadas las aproximaciones que nos llevaron a 3.18 y 3.19. No obstante a temperatura ambiente, cuando los cristales están muy oxidados ($N_{eff} \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) y el espaciado de red es muy pequeño ($\Lambda < 0.5 \mu\text{m}$), resulta que E_{pv} puede ser comparable a E_Q , por lo que $\Im\{\xi_e\} \approx 1$ [Limeres 2000]. En estas condiciones podemos hacer la aproximación $\xi_e \approx iE'_{pv} / E_Q$, que usada en la ecuación 3.17 nos lleva a:

$$\tau_R = \tau_e (1 + \xi_e) = \tau_e \left(1 + i \frac{E'_{pv}}{E_Q} \right) \quad (3.31)$$

$$\tau_L = \tau_h \left(\frac{1 + \xi_e}{\xi_e} \right) = \tau_h \left(1 + i \frac{E_Q}{E'_{pv}} \right) \quad (3.32)$$

$\tau_R \ll \tau_L$, por lo que podemos deducir que el proceso de revelado sólo dura del orden de minutos, mientras que a RT la caída de la red (proceso lento) puede durar años.

En el revelado tenemos unas condiciones iniciales donde hay una red electrónica y una red protónica con amplitudes $M(0) = M_i$ y $h(0) = h_i$. La evolución temporal de las redes electrónica y protónica viene dada de nuevo por soluciones de la forma 3.14-3.16. Las amplitudes de las soluciones son, en este caso:

$$M_R = M_i + \frac{h_i}{1 + \xi_e} \quad ; \quad M_L = -\frac{h_i}{1 + \xi_e} \quad (3.33)$$

$$h_R = \frac{\tau_e}{\tau_h} \left(M_i + \frac{h_i}{1 + \xi_e} \right) \quad ; \quad h_L = \left(1 + \frac{\xi_e}{1 + T_e/T_h} \right) \left(\frac{h_i}{1 + \xi_e} \right) \quad (3.34)$$

$$E_R = -\frac{ie}{\varepsilon \varepsilon_0 K} \left(1 + \frac{\tau_e}{\tau_h} \right) \left(M_i + \frac{h_i}{1 + \xi_e} \right) \quad ; \quad E_L = -\frac{ie}{\varepsilon \varepsilon_0 K} h_i \left(\frac{\xi_e}{1 + \xi_e} \right) \quad (3.35)$$

Si consideramos que partimos de un caso donde la compensación entre las redes electrónica y protónica es prácticamente completa, i.e., $M_i + h_i \approx 0$, entonces M_R se puede escribir como:

$$M_R = -h_i + \frac{h_i}{1 + \xi_e} = -\frac{\xi_e}{1 + \xi_e} h_i \quad (3.36)$$

En el caso de que se parta de una compensación no completa, la amplitud de la red electrónica es mayor que la amplitud de la red protónica. Al revelarse la red electrónica decae hasta que su amplitud se hace de la misma magnitud que la red protónica. En ausencia de campo fotovoltaico, esto implica que existe un instante del revelado para el que el campo espacial de carga es nulo. En presencia de un campo fotovoltaico, por el contrario, el campo de carga espacial decrecerá hasta un mínimo no nulo debido al desfase provocado por el efecto fotovoltaico.

De los dos procesos que gobiernan la evolución de las redes, el rápido corresponde propiamente al proceso de revelado mientras que el lento sería la caída térmica de la red fijada. Por ello, durante el revelado, podemos considerar que $t \ll \tau_L$.

Para caracterizar el proceso de revelado en general queremos saber que proporción tenemos de red final revelada respecto a la red inicialmente grabada. Para ello definimos la fracción revelada como la amplitud del campo espacial de carga revelado normalizado por la amplitud del campo protónico:

$$D_r = \frac{\tilde{E}_S^1(t)}{eh_i/\varepsilon\varepsilon_0 K} = -i \frac{\xi_e}{1+\xi_e} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_R}} \right) \quad (3.37)$$

Usando la expresión explícita de τ_R observamos que es una magnitud compleja. La parte real nos muestra la caída de la red electrónica mientras que la imaginaria muestra un desfase entre las redes protónica y electrónica. Este desfase depende del tiempo y provoca que tanto la red de carga espacial neta como la fracción revelada oscilen (Fig. 3.2) con una frecuencia Ω tal que:

$$\Omega = \Im\{\tau_R^{-1}\} = \frac{1}{\tau_e} \frac{E_Q}{E'_{pv}} \quad (3.38)$$

La fracción revelada es entonces:

$$D_r = \frac{\tilde{E}_S^1(t)}{eh_i/\varepsilon\varepsilon_0 K} = -i \frac{\xi_e}{1+\xi_e} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_e}} e^{-i\Omega t} \right) = \frac{-i}{1-i \frac{E_Q}{E'_{pv}}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_e}} e^{-i \frac{E_Q}{E'_{pv}} \frac{t}{\tau_e}} \right) \quad (3.39)$$

El revelado por tanto tiene una cinética en la que la fracción revelada va aumentando en la fase rápida al tiempo que oscila. Si los cristales no están muy oxidados, por el contrario, la oscilación es prácticamente nula (Fig 3.3) y se pueden usar las aproximaciones de 3.18 y 3.19.

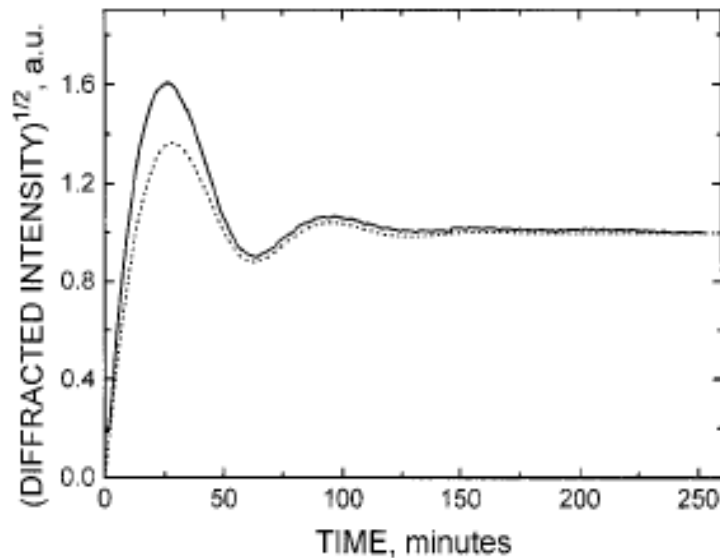


Fig. 3.2. Revelado en una muestra muy oxidada. La línea continua son los datos experimentales, la discontinua la predicción teórica. El pico se debe al desfase entre las redes [de Miguel 2000].

Cuando no se parte de una compensación entre las cargas electrónicas y protónicas, se produce primero una compensación de carga parcial durante la fase de relajación rápida que dura del orden del tiempo de relajación dieléctrica en oscuridad. En ausencia de efecto fotovoltaico el campo caerá a cero cuando la amplitud de la red electrónica tenga el mismo valor que la electrónica y después volverá a subir. Si existe efecto fotovoltaico el valor del campo espacial de carga no será nulo debido al desfase entre redes y este tendrá un valor mínimo distinto de cero (Fig. 3.3).

Cuando $\tau_R \ll t_1 \ll \tau_L$, el factor D_r se estabiliza:

$$D_r = \frac{\tilde{E}_s^1(t_1)}{eh_i/\varepsilon\varepsilon_0 K} = -i \frac{\xi_e}{1 + \xi_e} \quad (3.40)$$

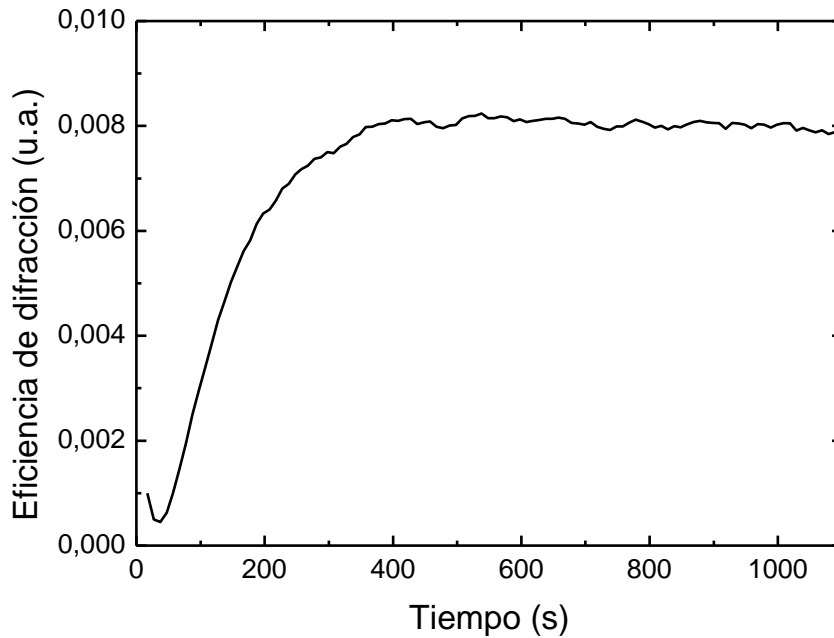


Fig. 3.3. Revelado en una muestra reducida. Nótese que el proceso de fijado no llegó a completar la compensación de carga por lo que la eficiencia de difracción primero baja a un mínimo.

El modulo de D_r se puede medir experimentalmente y, usando un campo eléctrico aplicado cuyo efecto consiste en desfasear las redes electrónica y protónica, de forma análoga al campo fotovoltaico, resulta posible obtener los valores de otras magnitudes como el propio campo fotovoltaico o el número efectivo de trampas, como se verá en el capítulo 8. Dado que vamos a utilizarlo posteriormente, es útil desarrollar

aquí el módulo de la fracción revelada teniendo en cuenta la presencia de un campo externo E_0 [Carrascosa 1996]:

$$|D_r| = \left(\frac{[E_D^2 + E_Q E_D + (E'_{pv} + E_0)^2] + E_Q^2 (E'_{pv} + E_0)^2}{[(E_D + E_Q)^2 + (E'_{pv} + E_0)^2]} \right)^{1/2}. \quad (3.41)$$

El desfase de la red electrónica respecto de la protónica también se puede calcular en presencia de un campo eléctrico externo, y en esta fase del revelado es:

$$\phi = \arctan \frac{E'_{pv} + E_0}{E_D + E_Q} \quad (3.42)$$

3.5. Caída térmica del holograma fijado

Para concluir, en esta sección hablaremos de la caída térmica final del holograma fijado. Las caídas pueden ocurrir en oscuridad o bajo iluminación.

En oscuridad [Yariv 1996], cuando se parte de una situación de descompensación entre las cargas electrónicas y protónicas, se produce primero una compensación de carga parcial debido a la difusión de electrones durante la fase de relajación rápida que dura del orden del tiempo de relajación dieléctrica en oscuridad. En esta fase la eficiencia de difracción se hace prácticamente nula pero puede ser recuperada iluminando de nuevo la muestra [Arizmendi 1997]. Posteriormente las amplitudes de las redes de carga compensadas decaerán lentamente con un tiempo característico τ_L , dado por la ecuación 3.20, que determina el tiempo de vida del holograma en oscuridad. En función del estado de reducción de la muestra, la concentración de protones y el espaciado de red, el tiempo de vida puede llegar a ser de incluso cientos de años [Arizmendi 1998].

Bajo iluminación, la fase de relajación rápida es el proceso de revelado, del que ya hemos hablado en el apartado anterior. La fase de relajación lenta es la caída térmica del holograma, donde las redes electrónica y protónica decaen simultáneamente, pero donde la caída está gobernada por la red protónica, dado que la red electrónica se adapta constantemente a ella por efecto de la luz. Bajo los supuestos usuales y considerando que en este caso $\tau_e^{ph} \ll \tau_h, \tau_e^T$, el tiempo de relajación τ_L queda, a partir de la ecuación 3.19:

$$\tau_L = \frac{\tau_h}{\frac{E_D}{E_Q} \left(1 + \frac{N_{eff}}{H_0} \right) + i \frac{E'_{pv}}{E_Q}} \approx \left[D_h K^2 \left(1 + \frac{H_0}{N_{eff}} \right) \right]^{-1} = \left[K^2 \left(1 + \frac{H_0}{N_{eff}} \right) D_{h0} e^{\frac{-\epsilon_H}{K_B T}} \right]^{-1} \quad (3.43)$$

Donde hemos supuesto en la aproximación que $\Im(\xi_e) \ll \Re(\xi_e)$. Observemos que hay una dependencia cuadrática respecto al espaciado de franjas, característica de los procesos de difusión. También tiene una dependencia con respecto al estado de reducción de las muestras y la concentración de protones. Puesto que τ_L es directamente proporcional a τ_h , la energía de activación de τ_L coincide con la energía de activación protónica. Esto proporciona un método para obtener ese parámetro del material a partir de la caída térmica del holograma [Arizmendi 1997]. De igual manera, midiendo las caídas térmicas bajo iluminación de hologramas fijados a diferentes temperaturas, no sólo se puede obtener la energía de activación sino también el coeficiente de difusión térmica [de Miguel 2002]. Esto ha sido posible incluso en hologramas con el vector K perpendicular al eje c , con lo que se determinó la anisotropía de la difusión de protones en niobato de litio. [Arizmendi 2005]. La dependencia mostrada en la expresión 3.43 se usará más adelante en el capítulo 8 de esta tesis.

4. TEORÍA DEL GRABADO HOLOGRÁFICO CON ESTABILIZACIÓN ACTIVA

4. Teoría del grabado holográfico con estabilización activa

4.1 Introducción

Las aplicaciones de los hologramas de volumen suelen requerir alta eficiencia de difracción, reproducibilidad en la fabricación de los dispositivos, insensibilidad a la luz incidente tras el registro, y estabilidad durante un gran periodo de tiempo. En materiales fotorrefractivos se consiguen las dos últimas características, normalmente mediante el fijado térmico explicado en el capítulo anterior. El niobato de litio dopado con hierro ofrece una gran eficiencia de difracción para muestras relativamente finas debido a su efecto fotovoltáico de volumen. En cualquier caso hay que cuidar especialmente el proceso de grabado, ya que es un proceso muy delicado, y perturbaciones e inestabilidades del orden de la longitud de onda afectan a la eficiencia de difracción y a la reproducibilidad de los hologramas. Por tanto no es de extrañar que se dedique gran esfuerzo a la solución de este problema. El método más exitoso desarrollado para reducir el efecto de estas inestabilidades es la implementación de un sistema de control de la posición de las franjas de interferencia mediante un sistema de estabilización realimentado.

Originalmente este método fue propuesto por Neumann y Rose [**Neumann 1967**]. Estos autores propusieron la ampliación de las franjas de interferencia mediante un objetivo de microscopio para ser registrada por un fotodetector. Un bucle electrónico intentaría mantener estabilizada la franja registrada. MacQuigg [**MacQuigg 1977**] mejoró el método sustituyendo el objetivo de microscopio por un holograma previamente fijado, lo que permitía aprovechar casi toda la intensidad del haz en vez de un pequeño punto de una franja.

No obstante el método más conveniente para el grabado en materiales fotovoltáicos de volumen, como en nuestro caso, es el que usa como señal de error en el lazo de control durante el registro la interferencia entre dos haces de luz. Uno de ellos es un haz de grabado transmitido a través de la muestra, y el otro la parte difractada del otro haz de grabado, ambos en la misma dirección. Este sistema se suele denominar control de franjas autoestabilizado [**Dos Santos 1988**]. Esta técnica no usa ninguna referencia externa, sino la modulación en fase de uno de los haces que interfieren. La modulación en fase consiste, como su propio nombre indica, en variar la fase de un haz mediante una señal modulante. Generalmente esto se consigue experimentalmente

incluyendo en el sistema óptico un espejo que oscila manteniéndose paralelo a sí mismo, mediante un piezoeléctrico gobernado por una señal modulante usualmente sinusoidal. Esto produce finalmente una oscilación de las franjas de interferencia en el cristal.

4.2 Propagación de haces luminosos en materiales fotorrefractivos. Mezcla de dos ondas

El grabado holográfico es un proceso dinámico donde las ondas y el holograma interactúan entre sí. El propio holograma que se está grabando modifica la propagación a través del medio de las ondas que lo graban, y esta modificación afecta a su vez al holograma. El grabado autoestabilizado tiene en cuenta esta situación usando el formalismo teórico de mezcla de dos ondas.

La propagación de ondas luminosas dentro de un medio se describe mediante la ecuación de ondas 2.6. Esta ecuación lleva implícitas las particularidades del material a través de la constante dieléctrica ϵ , o equivalentemente de su índice de refracción. En un medio no lineal el cambio de índice de refracción es función del propio campo de la luz, por tanto las ondas propagantes presentan acoplamientos conocidos como mezcla de ondas.

En los experimentos de redes de difracción holográficas se usa una configuración de dos haces luminosos, generalmente sin información. En el caso más sencillo de dos ondas planas monocromáticas, el campo de la luz en el interior de medio viene dado por la expresión:

$$\tilde{E}_i(\vec{r}, t) = \tilde{E}_1(\vec{r}, t) + \tilde{E}_2(\vec{r}, t) = R(\vec{r})e^{i(\vec{k}_R\vec{r} - \omega t)} + S(\vec{r})e^{i(\vec{k}_S\vec{r} - \omega t)} \quad (4.1)$$

donde R y S son las amplitudes complejas de sus respectivos campos eléctricos. La ecuación 2.6 para este tipo de ondas se puede hacer independiente del tiempo, convirtiéndose en la ecuación de Hemholtz:

$$\nabla^2 E_i(r, t) + k^2 E_i(r, t) = 0 \quad (4.2)$$

donde $k = (\omega/c)n$ en un caso ideal sin absorción. Para obtener el sistema de ecuaciones que describe el acoplamiento entre ondas en el caso que nos ocupa suelen hacerse algunas aproximaciones, a saber:

- a) Las amplitudes de las ondas sólo presentan variación espacial en la dirección x .

- b) El acoplamiento entre las ondas no es fuerte (el intercambio de energía entre los dos haces es débil en la dirección de propagación, si es que lo hay) y por tanto la variación espacial de las amplitudes de los haces es pequeña en la distancia de una longitud de onda. Esto permite despreciar las derivadas espaciales segundas, es decir, $|\partial^2 R / \partial x^2| \ll |k \cos \theta \cdot \partial R / \partial x|$, donde θ es el ángulo que forma cada haz con la dirección x .

Bajo estas aproximaciones se obtienen las siguientes ecuaciones, conocidas como ecuaciones de onda acopladas [**Kogelnik 1969**]:

$$\begin{aligned} \cos \theta \frac{dR}{dx} &= iqS \\ \cos \theta \frac{dS}{dx} &= iq^* R \end{aligned} \quad (4.3)$$

donde q es el parámetro de acoplamiento. En el trabajo original de Kogelnik, se considera una estructura sinusoidal estática del índice de refracción del medio, y no se tiene en cuenta la dinámica del problema que aparece en el caso del grabado fotorrefractivo. Este aspecto se puede tener en cuenta introduciendo una dependencia temporal del parámetro de acoplamiento $q(t)$, que se expresa como:

$$q(t) = -\pi n^3 r_{ef} E_s(t) / 2\lambda$$

donde r_{ef} es el componente efectivo del tensor electroóptico y E_s es el campo de carga espacial que se está generando. En el estado estacionario definiremos un coeficiente de acoplamiento κ tal que $q(\infty) = m\pi n^3 r_{ef} E_{eff} / 2\lambda = m\kappa$, donde E_{eff} es el campo de carga espacial estacionario y m la modulación de las franjas luminosas. La evolución temporal se obtiene de las ecuaciones del material y puede expresarse como [**Heaton 1985**]:

$$\frac{\partial E_s(t)}{\partial t} + \frac{E_s(t)}{\tilde{\tau}_{pr}} = -\frac{1}{\tilde{\tau}_{pr}} m E_{eff} \quad (4.4)$$

donde $\tilde{\tau}_{pr}$ es la constante de tiempo de evolución del holograma. Para resolver esta ecuación diferencial analíticamente se suele hacer una aproximación llamada de bombeo inagotable, donde uno de los haces es mucho más intenso que el otro y de valor constante, i.e. $|R|^2 \approx cte.$; $|R|^2 \gg |S|^2$. Con esta aproximación se obtiene una evolución temporal de los haces que cumple la siguiente ecuación diferencial [**Cronin-Goulomb 1987, Horowitz 1991**]:

$$\frac{\partial^2 S^*}{\partial x \partial t} + \frac{1}{\tau_{pr}} \frac{\partial S^*}{\partial x} + i \frac{1}{\tau_{pr}} \frac{\pi n^3 r_{ef} E_{eff}}{\lambda \cos \theta} S^* = 0 \quad (4.5)$$

cuyas soluciones son del tipo

$$S^*(x, t) = S_0^*(t_0) J_0 \left(\sqrt{i \frac{8\kappa}{\tau_{pr} \cos \theta}} xt \right) e^{\frac{-t}{\tau_{pr}}} \quad (4.6)$$

donde $J_0()$ es la función de Bessel de orden cero y S_0 es la amplitud del haz inicial de entrada en el holograma.

Algunas de las propiedades derivadas del acoplamiento de ondas son las siguientes:

- a) En una red de fase se puede producir intercambio de energía entre los haces. Para eso el medio ha de ser no local, es decir, la red de índice ha de estar desfasada respecto al patrón de interferencia de la luz. El desfase entre el patrón de interferencia y la red holográfica está determinado por las características del material y por parámetros experimentales. También puede existir intercambio de energía si el medio tiene una respuesta no instantánea.
- b) Como consecuencia de la no localidad del efecto fotorrefractivo, los haces de grabado se difractan ante la propia red de difracción que ellos mismos crean. Al difractarse, la amplitud de los haces de luz cambia a lo largo de su propagación en el material, y como consecuencia las franjas de modulación de índice de refracción se pueden doblar. Al doblarse el patrón, se produce una redistribución de carga que a su vez modifica la red de índice de refracción. En este proceso la posición relativa entre el patrón de interferencia y la red de índice se mantiene constante a lo largo de la dirección x. Hay dos casos extremos para los que el patrón no se dobla: Cuando la red de índice se forma desfasada $\pm 90^\circ$ respecto del patrón de interferencia, o bien cuando la red de índice está en fase respecto del patrón de interferencia y además las intensidades de los haces de grabado son idénticas [Frejlich 2007].

4.3 Grabado holográfico estabilizado

El grabado holográfico estabilizado es un sistema de control que, como se comentó en la sección 4.1, usa la interferencia entre los haces transmitido y difractado en la misma dirección como señal de error en el bucle de control. En el grabado los haces de escritura se difractan instantáneamente por lo que se puede considerar que la

red de índice está fija en el tiempo. La red de índice habrá evolucionado durante el grabado hasta formar una red con modulación $m(z)$ pero en el registro de cada punto experimental se puede considerar como una red estática. Las soluciones de las ecuaciones 4.3 se pueden descomponer en los haces transmitido y difractado:

$$R = -S^* = R(0)R_R + S(0)R_S \quad (4.7)$$

$$S = R^* = R(0)S_R + S(0)S_S$$

donde $R(0)$ y $S(0)$ son los haces iniciales, R_R y S_S son los coeficientes de transmisión y S_R y R_S los coeficientes de difracción de sus respectivos haces iniciales (Fig. 4.1).

De forma que la eficiencia de difracción resulta $\eta = |S_R|^2 = |R_S|^2$, y $1 - \eta = |R_R|^2 = |S_S|^2$.

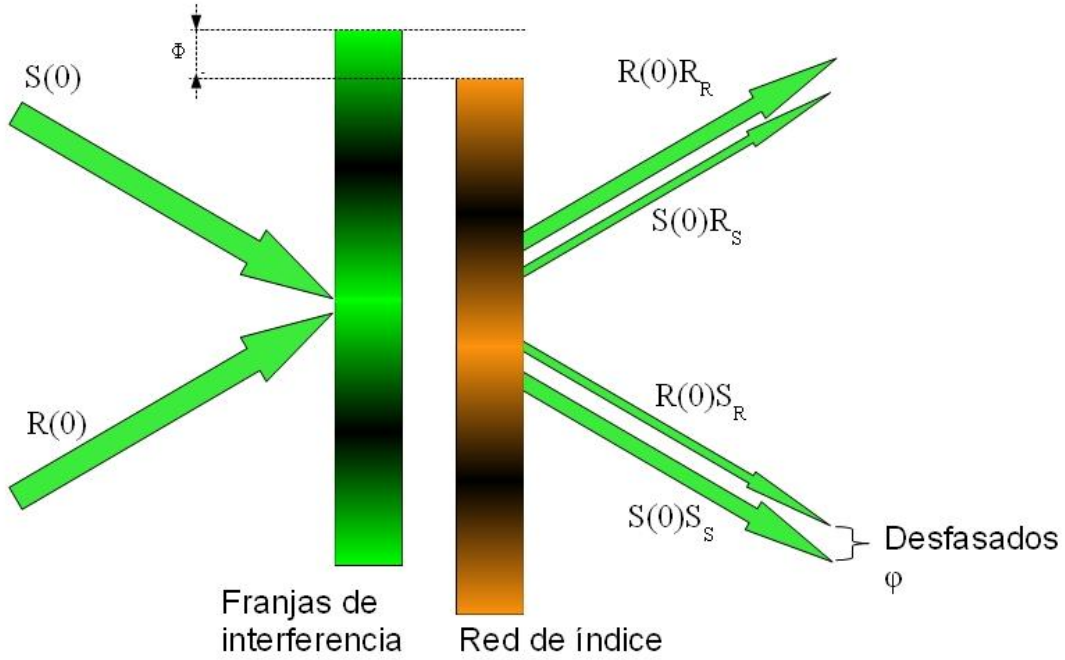


Fig. 4.1. Esquema de la mezcla de dos ondas. $R(0)R_R$ y $S(0)S_S$ son los haces transmitidos y $R(0)S_R$ y $S(0)R_S$ son los haces difractados de $R(0)$ y $S(0)$ respectivamente.

4.3.1. Modulación de fase

El grabado holográfico estabilizado requiere la modulación en fase de uno de los dos haces [Frejlich 2007]. La modulación de fase de un haz en nuestro sistema provocando la oscilación de las franjas de interferencia. De esta manera podemos

considerar dos haces de entrada $R(0)$ y $S(0)$, de los cuales el último está modulado en fase con frecuencia Ω y amplitud ψ_d . Es decir,

$$\vec{S}(0)e^{i\psi_d \sin \Omega t} = \vec{S}_0 e^{i(\vec{k}_s \cdot \vec{r} - \omega t + \phi + \psi_d \sin \Omega t)} \quad (4.8)$$

$$\vec{R}(0) = \vec{R}_0 e^{i(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega t)}.$$

El término de interferencia producido por los dos haces de grabado en el interior del cristal es en este caso:

$$I(z, t) = I_0 \left[1 + m \cos(Kz + \phi + \psi_d \sin \Omega t) \right]. \quad (4.9)$$

Si ocurriese que el tiempo en el que tarda una oscilación ($1/\Omega$) es mayor que la constante de tiempo del holograma, es decir si $\Omega \tau_{pr} < 1$, la red de índice se formaría más rápido de lo que tardaría en oscilar el patrón de interferencia, y por tanto la red de índice seguiría a la oscilación, siendo borrada y regrabada continuamente. Si por el contrario $\Omega \tau_{pr} \gg 1$, la red de índice se forma mucho más lentamente de lo que tarda en realizar una oscilación el patrón de interferencia. En este caso se graba un holograma cuyo patrón de franjas efectivo es el promedio temporal del patrón de interferencia oscilante. Debemos estar en este último caso, de forma que la oscilación se pueda apreciar en la lectura, permitiéndonos discriminar la señal con un lock-in, pero no afecte a la dinámica de grabado en sí misma.

Por su parte, la amplitud de oscilación ψ_d ha de ser lo suficientemente grande como para que el movimiento de las franjas de interferencia produzca variaciones mensurables de intensidad en la señal de control. Pero a su vez debe ser pequeña comparada con un desfase de π del patrón de interferencia con la red de índice, o de lo contrario el movimiento de las franjas de interferencia será mayor que el espaciado de franjas del holograma. Esto haría el control imposible, así que se escoge un valor razonable cercano a un desfase de $\pi/2$.

El promedio temporal de la intensidad de las franjas de interferencia dadas por la ecuación 4.9, en estas condiciones es el siguiente:

$$\langle I(z, t) \rangle = I_0 \left[1 + m J_0(\psi_d) \cos(Kz + \phi) \right] \quad (4.10)$$

donde $J_0(x)$ es la función de Bessel de orden 0. Nótese que tiene la forma de un patrón de interferencia estático. La dinámica de formación del holograma es, por tanto, semejante a la que se obtendría sin modulación temporal de la fase de los haces de

grabado. La única diferencia es que ahora la modulación espacial efectiva es $mJ_0(\psi_d)$ en lugar de m .

Los haces de salida después del cristal, en las direcciones de cada uno de los haces de grabado, son realmente cada uno de ellos la superposición del haz transmitido y de la parte difractada del otro haz de grabado (Ver fig. 4.1). Las intensidades de estos haces están moduladas por efecto de la oscilación del patrón de interferencia de la luz frente a la red de índice. Por ejemplo, en la dirección del haz S , el haz resultante será la adición coherente de la parte modulada transmitida de S , y de la parte difractada no modulada de R . En la dirección del haz R , el haz será la adición coherente de la parte transmitida y no modulada de R , y de la parte difractada modulada de S . La modulación en fase se convierte mediante esta interferencia en una modulación de amplitud. Teniendo en cuenta la ecuación 4.7, la intensidad a la salida del holograma en la dirección del haz S es:

$$I_S = |S|^2 = \left| \sqrt{\eta} R(0) + \sqrt{1-\eta} S(0) e^{i(\varphi + \psi_d \sin \Omega t)} \right|^2, \quad (4.11)$$

que desarrollada resulta en:

$$I_S = I_R^0 \eta + I_S^0 (1-\eta) + 2\sqrt{\eta(1-\eta)} \sqrt{I_S^0 I_R^0} \cos(\varphi + \psi_d \sin \Omega t), \quad (4.12)$$

donde $I_S^0 = |S(0)|^2$ y $I_R^0 = |R(0)|^2$ son los valores de las intensidades a la entrada, y φ es el desfase entre las partes transmitida y difractada que conforman cada haz de salida, sin contar el desfase oscilante producido por la modulación. Para un patrón de interferencia promedio espacialmente estacionario, el valor de este desfase dependerá de las características del cristal [Oliveira 2004]. Cualquier perturbación externa hará variar este valor, al modificar la posición del patrón promedio.

Si tenemos en cuenta las propiedades de las funciones de Bessel, y con algo de trigonometría, se puede desarrollar el coseno de la anterior ecuación en la forma:

$$\begin{aligned} \cos(\varphi + \psi_d \sin \Omega t) &= \cos \varphi \cos(\psi_d \sin \Omega t) - \sin \varphi \sin(\psi_d \sin \Omega t) = \\ &= \cos \varphi [J_0(\psi_d) + 2J_2(\psi_d) \cos 2\Omega t + \dots] - \\ &= \sin \varphi [2J_1(\psi_d) \sin \Omega t + 2J_3(\psi_d) \sin 3\Omega t + \dots] \end{aligned} \quad (4.13)$$

Usando este desarrollo se puede expandir la ecuación 4.11 en términos armónicos de Ωt de forma que:

$$I_S = I_S^{dc} + I_S^\Omega \sin \Omega t + I_S^{2\Omega} \cos 2\Omega t + \dots \quad (4.14)$$

Los primeros de estos armónicos son respectivamente:

$$I_S^{dc} = I_R^0 \eta + I_S^0 (1 - \eta) + 2J_0(\psi_d) \sqrt{\eta(1 - \eta)} \sqrt{I_S^0 I_R^0} \cos \varphi \quad (4.15)$$

$$I_S^\Omega = -4J_1(\psi_d) \sqrt{\eta(1 - \eta)} \sqrt{I_S^0 I_R^0} \sin \varphi \quad (4.16)$$

$$I_S^{2\Omega} = 4J_2(\psi_d) \sqrt{\eta(1 - \eta)} \sqrt{I_S^0 I_R^0} \cos \varphi \quad (4.17)$$

Cada uno de estos dos últimos términos puede ser usado como señal de control para el sistema de estabilización. Por ejemplo, haciendo que el sistema tienda a mantener nula la señal I_S^Ω , forzaremos a que $\sin \varphi = 0$, y por lo tanto la fase φ se fuerza a tener un valor de 0 o π . Alternativamente, haciendo que el sistema tienda a mantener nula la señal del segundo armónico $I_S^{2\Omega}$ forzaremos a que la fase φ tome un valor de $\pm \pi/2$.

En este tratamiento la fase φ está relacionada con el desfase ϕ entre las franjas de cambio de índice del holograma y las del patrón de interferencia de la luz [Oliveira 2005]. Esta relación es:

$$\varphi = \phi \pm \pi/2 \quad (4.18)$$

En materiales no fotovoltaicos y en la ausencia de campo eléctrico externo, el desfase entre el patrón de interferencia y la red holográfica ϕ es $\pi/2$, lo que lleva a un desfase entre los haces transmitido y difractado $\varphi = 0$ o π . Esto implica que cuando no se den perturbaciones externas como son las vibraciones tendremos de forma natural $I_S^\Omega = 0$. Por tanto, en este caso se puede usar el primer armónico como señal de control cuando se trata de contrarrestar el efecto de las perturbaciones sin dar lugar a un desplazamiento continuo del holograma durante el grabado.

En cristales de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ reducidos, donde el transporte fotovoltaico domina claramente sobre la difusión, el valor de ϕ natural es cercano a π , lo que lleva a un desfase de $\varphi = \pm \pi/2$ cuando los haces de grabado tienen la misma intensidad. Por esta razón en materiales fotovoltaicos se suele usar el segundo armónico como señal de control. En cualquier otro caso el valor natural de ϕ toma un valor intermedio, pero se puede usar también el segundo armónico como señal de control [Oliveira 2004], aunque con franjas que se desplazan continuamente durante el grabado.

4.3.2 Control del desfase ϕ

En los sistemas de control de registro holográfico tradicionales se utiliza como señal de error bien el primero o bien el segundo armónico de la señal detectada. En estos casos sólo se puede acceder a desfases fijos $\phi = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$. Si el valor natural del desfase ϕ (es decir el valor de ϕ durante el grabado no controlado de un holograma estacionario sin perturbaciones) difiere del valor que se le impone a través del control, la red de índice tiende a formarse desfasada respecto a la posición necesaria para que la señal de control sea totalmente nula. Esto da lugar a que el programa actúe sobre el punto medio de la modulación de fase (posición media del espejo oscilante), para tender a anular la señal de control. La consecuencia es que el holograma dinámicamente se borra y se reescribe de nuevo ligeramente desplazado, y así continuamente. Es decir, habrá un movimiento continuo de la red holográfica. La velocidad de movimiento de este proceso será más alta cuanto mayor sea la diferencia entre el valor natural estático y el valor forzado por el control. Esta situación ocurre tanto en geometría de transmisión como en geometría de reflexión [Gorkunov 2003].

El hecho de que el holograma se mueva continuamente durante el grabado estabilizado puede ser un inconveniente en algunas ocasiones. Por ejemplo en el fijado simultáneo, donde una velocidad alta de desplazamiento dificultaría que los iones de hidrógeno siguiesen el movimiento de la red electrónica grabada, resultando en un apantallamiento menor. Para evitar estos efectos de desplazamiento del holograma durante el grabado, sería interesante disponer de un sistema con una señal de control que permita mantener el desfase ϕ en cualquier valor, permitiendo así controlar la velocidad de la red holográfica, y particularmente hacer que su velocidad sea nula.

El control usando una mezcla de ambos armónicos fue implementado por Freschi y Fejlich, mediante un montaje complejo y poco flexible, con el que consiguieron controlar las franjas en un interferómetro [Freschi 1995]. Posteriormente este sistema fue utilizado exitosamente en el grabado de hologramas fotorrefractivos en titanato de bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) [Montenegro 2008]. En la presente tesis se desarrolla un sistema digital de control de mayor flexibilidad con la posibilidad de controlar con ambos armónicos, permitiendo el control para cualquier valor de ϕ . Este sistema se aplica con éxito en el presente trabajo al registro de hologramas en niobato de litio.

5. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

5. Técnicas experimentales

5.1. Preparación de muestras

Todas las muestras usadas en esta tesis proceden de cristales de niobato de litio con composición congruente, puros o dopados con impurezas. Los cristales se han crecido mediante el método Czochralski en el laboratorio de crecimiento de cristales del Departamento de Física de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid.

Cada cristal se ha sometido a un proceso de polarización para convertirlo en monodominio ferroeléctrico. Para ello los bloques de cristal se calentaron en un horno a una temperatura de 1100°C, cercana a la temperatura de Curie. La temperatura fue controlada mediante un controlador de temperatura Cerbere con un termopar de platino. Para realizar la polarización se aplicó una diferencia de potencial de 1.8 V durante 6 h. entre dos electrodos de platino situados a los extremos del eje c del cristal.

Tras la polarización se procedió a cortar los cristales en láminas rectangulares con el eje c contenido en las caras de mayor superficie. El corte se realizó con una máquina cortadora de baja velocidad con un disco con el filo recubierto de diamante.

Después se procedió al desbastado y pulido de las superficies. El desbastado se realizó manualmente con papel abrasivo de 600 Grit (unidad que se refiere al tamaño medio de las partículas abrasivas, en este caso 600 Grit equivale a 16 μm de diámetro), o bien mediante una máquina pulidora con un disco de hierro, usando polvo de alúmina de 9 μm como agente para el desbastado. El pulido se realizó manualmente con pasta de diamante (Metadi II de la marca Buehler) de hasta 0.25 μm .

En los experimentos de registro holográfico, para evitar la acumulación de carga en los extremos del cristal durante la iluminación debido al efecto fotovoltaico, se hizo imprescindible cortocircuitar las muestras. Para ello se recubrieron las caras laterales con una capa de pintura de plata conductora.

5.2. Caracterización de las muestras

Una vez preparadas las muestras se procedía a determinar tanto su estado de reducción como la concentración de hidrógeno mediante el análisis de los espectros de

absorción. Se utilizó un espectrofotómetro Hitachi U-3501 en modo de absorción realizando un barrido entre 300 nm y 2900nm.

Las medidas del espectrofotómetro nos dan la densidad óptica (O.D.) de la muestra, y considerando el espesor de cada una fueron convertidas a coeficiente de absorción α mediante la relación:

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10} e} \quad (5.1)$$

5.2.1. Determinación del estado de reducción

Para determinar el estado de reducción de la impureza de hierro observamos la región visibles entre 300 y 900 nm (Ver Fig. 1.4). Esta impureza produce en niobato de litio una banda ancha con un máximo en 477 nm debida a la absorción de transferencia de carga del Fe^{2+} a la banda de conducción [Clark 1973]. Adicionalmente, un pequeño pico que se observa a 480 nm pertenece a una transición prohibida entre niveles del Fe^{3+} . La concentración de Fe^{2+} se puede determinar a partir de la banda de absorción mediante dos métodos distintos:

En el caso en el que los cristales de niobato de litio están dopados con un 0.1% molar de óxido de hierro (concentración comúnmente usada en nuestros cristales), cuando todo el hierro está en forma de Fe^{2+} el coeficiente de absorción a 477 nm es de 80 cm^{-1} [García-Cabañes 1987]. En esta referencia se muestra además que la relación entre el coeficiente de absorción y la concentración de Fe^{2+} es lineal. Una vez determinado el coeficiente de absorción para esta longitud de onda, su concentración se determina mediante una simple proporción.

Alternativamente podemos usar la fuerza de oscilador para la longitud de onda de 477 nm determinada por Kurz et Al. [Kurz 1977]. La concentración de Fe^{2+} viene dada por la relación $[\text{Fe}^{2+}] = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2} \alpha_{477}$. En ambos métodos hay que tener en cuenta el coeficiente de segregación del hierro en el caso del niobato de litio, que es de aproximadamente 0.9 [Rauber 1978].

Conocida la concentración de hierro en forma de Fe^{2+} y la concentración total se puede saber de inmediato la concentración del Fe^{3+} , ya que $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}]$. El coeficiente de reducción es el cociente $r = [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$

5.2.2. Determinación de la concentración de hidrógeno

La concentración de hidrógeno en las muestras se puede obtener también mediante el valor del coeficiente de absorción máximo de la banda de absorción debida al estiramiento del enlace O-H en el infrarrojo entre 2765 y 2900 nm (Ver Fig 1.5). En los cristales puros esta banda tiene su máximo en 2865 nm. La introducción de impurezas afecta a la posición del hidrógeno en la red cristalina dando lugar a una diversidad de bandas de absorción en esa región infrarroja [Cabrera 1996]. Debido a la orientación del enlace O-H en la red cristalina, perpendicular al eje *c* del cristal, la banda de absorción se encuentra totalmente polarizada σ (sólo aparece para luz polarizada con campo eléctrico perpendicular al eje *c* del cristal), por lo que es importante colocar la muestra en la posición correcta respecto a la luz polarizada del espectrofotómetro.

Tabla 5.1. Valores de la sección eficaz de absorción de la vibración del enlace O-H. Las siglas corresponden a Resonancia Magnética Nuclear (NMR), Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS) y Espectroscopia de Absorción Óptica (AAS).

| $\sigma_{\text{OH}} (\cdot 10^{-20} \text{ cm}^2)$ | Método | Referencia |
|--|------------------------|-----------------|
| 3.3 ± 1.1 | NMR | [Bollmann 1976] |
| 40 ± 20 | SIMS | [Richter 1989] |
| 41.5 ± 6 | Difusión de protones | [Klauer 1992] |
| 6 ± 3.8 | AAS | [Kovacs 1990] |
| 9.4 ± 1.6 | Fijado fotorrefractivo | [Muller 1992] |

Para determinar la concentración se utiliza la sección eficaz de absorción σ_{OH} , que es un parámetro que un buen número de investigadores han tratado de determinar. Entre los diferentes métodos utilizados están los dados en la tabla 5.1. Se observa una dispersión entre los valores de al menos un orden de magnitud. Es posible que en algunos experimentos se hayan usado cristales con muy alto contenido de hidrógeno introducido por intercambio iónico, y den como resultado una mayor sección eficaz. En nuestro caso hemos otorgado una mayor confianza al valor determinado por un método de fijado fotorrefractivo [Muller 1992] debido a que tanto los cristales como los experimentos son muy similares. Además este método no necesita de calibrado previo, necesario en otros casos. El cálculo de la sección eficaz de absorción mediante este método está basado en la medida experimental de la eficiencia de difracción que

presenta el holograma durante el proceso de fijado. Muller et Al. obtuvieron el valor medio de doce medidas distintas tomadas para tres espaciados de red y cuatro temperaturas. Una vez hecho esto se mide el espectro de absorción de la muestra en el infrarrojo y se saca su coeficiente de absorción. Este está relacionado con la concentración y la sección eficaz mediante la fórmula:

$$C_{OH} = [OH^-] = H_0 = \frac{\alpha_{OH}}{\sigma_{OH}} \quad (5.2)$$

5.2.3. Determinación de la concentración de otras impurezas

En el caso de otros dopantes intencionados conocemos la concentración añadida en el fundido durante el proceso de crecimiento, al igual que en el caso del hierro. Con esto suele ser suficiente pero en los casos en los que requerimos saber la concentración con más exactitud, se usó Fluorescencia de Rayos X mediante reflexión total (TXRF) usando un espectrómetro Seifert EXTRA-II a través del SIdI (Servicio Interdepartamental de Investigación de la UAM). Esta técnica se basa en medir la fluorescencia de la muestra tras incidir en ella un haz de rayos X a un ángulo justo por debajo del necesario para la reflexión total. Esto tiene la consecuencia de que el haz penetra en muy pocas capas, lo que disminuye la dispersión del haz, así como la contribución del sustrato sobre el que se apoya la muestra, consiguiendo mayor sensibilidad en la detección. Además esto permite que, conociendo un patrón del elemento se pueda estimar las cantidades de ese elemento en la muestra sin tener en cuenta efectos causados por la estructura cristalina. Este método ha sido usado en nuestro caso para determinar la concentración de la impureza de Zn en nuestras muestras.

5.3. Tratamientos térmicos

Para realizar tratamientos térmicos a los cristales se utilizó un horno tubular horizontal con una resistencia de Kanthal A1, que puede alcanzar una temperatura de aproximadamente 1100 °C. La temperatura se regulaba mediante un controlador de temperatura Eurotherm 818P con una precisión de ± 0.1 °C.

Las muestras se colocaban en el centro del horno dentro de una barquilla de alúmina recristalizada protegidos con láminas de platino para evitar su interacción a alta temperatura así como la difusión de impurezas. El ritmo de calentamiento y enfriamiento osciló entre los 50 °C/h y los 100 °C/h.

Los tratamientos térmicos se han realizado en diferentes atmósferas. Estas son las atmósferas utilizadas y sus particularidades en el montaje:

Tratamiento en atmósfera de aire: En este tratamiento simplemente se calienta la muestra en el centro del horno a la temperatura requerida usando un tubo de cuarzo abierto por los dos extremos para mantener la barquilla separada de la cerámica del horno.

Tratamiento en atmósfera de vapor de agua: En estos tratamientos hemos obtenido el vapor de agua de un matraz lleno de agua destilada de ~2 l de capacidad. El agua se llevaba a ebullición mediante una placa térmica. El matraz estaba forrado con fieltro para aislarlo térmicamente y evitar la condensación y el enfriamiento en su parte superior. La salida de la boca superior del matraz se conectaba con el extremo del tubo de cuarzo que atravesaba el horno mediante un tubo aislado. El otro extremo del tubo de cuarzo estaba conectado con otro tubo que conducía el vapor a un recipiente de condensación. En estos tratamientos la muestra se calentaba a temperaturas entre 600 y 700 °C. La diferencia de temperatura entre el vapor de agua (100 °C) y la muestra (600 °C) puede llegar a producir, si no llega a calentarse dentro del horno, un choque térmico en la muestra que puede llegar a agrietarla o romperla. Por eso hay que tener especial cuidado en que el agua se caliente lentamente hasta justo el punto de ebullición y que el flujo de vapor sea lento y estable. De ahí la importancia de cerrar al aire y de evitar zonas de condensación que puedan provocar la evaporación violenta de agua que llega líquida al interior del horno.

Tratamiento en vacío: En este caso se usaba una cámara de vacío acoplada al horno, en la que se podía alcanzar una presión de 10^{-2} torr mediante un sistema de bomba rotatoria. La cámara consistía en un tubo de cuarzo cerrado en un extremo. El otro extremo se conectaba al sistema de vacío mediante una boca estandar. La cámara tenía un diámetro suficientemente delgado como para ser introducida en el tubo de cuarzo del horno. En estos tratamientos se calentaron las muestras a temperaturas en el rango de 600-900 °C en un vacío dinámico.

Tratamiento en atmósfera de hidrógeno: Para este tratamiento usamos una botella comercial de $H_2(5\%)+N_2(95\%)$ comprimido. El flujo de hidrógeno se regulaba mediante un fluxmetro. La muestra se colocaba en sobre de platino dentro de un tubo de alumina recristalizada cerrado por un extremo, que a su vez entraba dentro del tubo de cuarzo del horno. El extremo libre del tubo de alumina se cerraba, ya fuera del horno, mediante una pieza de latón provista de un orificio por donde pasa un estrecho tubo de

alúmina que conduce el gas hasta las inmediaciones de las muestras. La expulsión del gas se realiza a través de otro orificio en la pieza de latón, de 0.5 mm de diámetro. Durante el proceso se mantenía un flujo aproximadamente constante de 0.6 l/min.

5.4 Montaje experimental holográfico

El grabado holográfico se basa en el efecto que produce sobre el material de registro un patrón de iluminación generado mediante interferencia de dos haces de luz, conocida como mezcla de dos ondas. Puesto que estamos interesados en aspectos básicos sobre el material utilizamos la interferencia de dos ondas monocromáticas localmente planas, sin información. La amplitud y la fase son aproximadamente constantes en los frentes de onda de los dos haces. Se usaron dos tipos de montajes holográficos: con estabilización activa, y sin estabilización activa. En el montaje sin estabilización activa se usó una configuración en geometría de transmisión mientras que en el montaje con estabilización activa usamos configuraciones tanto en geometría de transmisión como en reflexión.

5.4.1. Elementos comunes de los sistemas holográficos utilizados

En este apartado se describen los elementos que han sido usados en todos los experimentos de grabado holográfico realizados durante esta tesis:

a) Mesa holográfica: La mesa sobre la que se realizaron los distintos montajes es una mesa holográfica de la casa Newport modelo RS-410-8 de 1.2x3m. La mesa se apoya en tres patas neumáticas XL-A accionadas por medio de aire comprimido. La parte superior de la mesa es una placa de acero magnético con agujeros roscados espaciados 25 mm. La principal función de esta mesa es amortiguar al máximo las vibraciones externas para dar la máxima estabilidad a los distintos componentes ópticos, aspecto fundamental en el grabado.

b) Láser de Argón: La luz coherente necesaria para producir el patrón de interferencia se ha obtenido de un láser de Argón (Ar^+) de Spectra-Physics modelo 2016-05. El láser puede emitir en modos multilínea y monolínea. Tiene una potencia máxima de salida de 2W a 514.5 nm que es la longitud de onda elegida para el grabado ya que es muy eficiente para $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$. La longitud de coherencia del láser es de unos 5 cm, por lo que se tuvo cuidado de que la diferencia de camino óptico entre los dos

haces fuese menor que ese valor. El láser está polarizado verticalmente, perpendicular al plano formado por los dos haces de grabado, o plano de incidencia.

c) Láser de Helio-Neón: Para la lectura de los hologramas, alternativamente al láser de Ar^+ , se ha utilizado un láser de He-Ne marca Uniphase 1125p con una potencia máxima de 5 mW a 632.8 nm. En algún caso se ha atenuado el haz con un filtro neutro de la densidad óptica requerida. La longitud de onda de este láser es mucho menos eficiente para el registro en $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, luego la alteración de los hologramas durante el proceso de lectura fue mínima.

d) Expansor de haz: Durante el grabado es necesario iluminar toda la superficie de la muestra para evitar la acumulación de carga por efecto fotovoltaico en los bordes de la región iluminada. Pero el diámetro del láser es de 1.4 mm mientras que los lados mayores de las muestras son del orden de 1 cm. Para poder iluminar toda la muestra usamos un expansor de haz provisto de filtro espacial. El expansor está formado por un objetivo de microscopio Newport M-20X con focal de $f_{\text{OM}} = 0.83$ cm., un pinhole Newport 910PH-25 de 25 μm de diámetro, y una lente con focal $f_{\text{L}} = 10$ cm. Esta elección de focales en configuración confocal nos proporciona un haz expandido con un diámetro de aproximadamente 1.7 cm.

e) Divisor de haz, espejos, filtros: El divisor de haz se utilizó para dividir el haz inicial en el haz objeto y el de referencia, con intensidades aproximadamente iguales. Los haces resultantes salen perpendiculares entre sí. Es un divisor cúbico de doble prisma de 1.6 cm de lado.

Se utilizaron múltiples espejos para dirigir los haces según convenía. Tienen una reflectividad en el rango visible e infrarrojo del 93% y una planitud mínima del orden de $\lambda/4$. Se encontraban colocados en monturas con tornillos de paso fino para poder ajustar la posición de los haces con gran precisión. Para afianzar todos los componentes se emplearon bases magnéticas.

Para realizar algunas medidas era necesario atenuar la intensidad de la luz que incidía en la muestra o en los detectores. En estos casos se han utilizado filtros neutros de la casa Newport con densidades ópticas que van entre 0.2 y 3.

f) Cámara de vacío holográfica: Las medidas se realizaron colocando la muestra en un portamuestras acoplado a un calentador eléctrico. La regulación de temperatura se realizó con un controlador Eurotherm 818P que mide la temperatura a través de un termopar. Para evitar variaciones de temperatura y vibraciones debido a corrientes de convección cerca de la muestra, el soporte se colocó en el interior de una cámara de

vacío. La cámara posee dos grandes ventanas para permitir el paso de la luz. Estas ventanas tienen recubrimientos antirreflectantes para evitar efectos indeseados producidos por haces reflejados. Se realizaba vacío con una bomba turbomolecular Alcatel Drytel 31. Como la bomba de vacío produciría demasiadas vibraciones, se optó por realizar los experimentos en situación de vacío estático mediante el cierre de una válvula en la cámara.

Para los experimentos en los que era necesario saber con precisión la variación angular de la eficiencia de difracción del holograma la cámara se montó sobre una plataforma giratoria motorizada. Esta es una plataforma giratoria motorizada Newport provista de un codificador de rotación que nos permite una precisión en el valor del giro de hasta 0.005° .

g) Lámparas de revelado: Para iluminar las muestras durante los procesos de revelado y evolución térmica, se utilizaron dos lámparas halógenas Philips de 150 W refrigeradas por sendos ventiladores. La luz de las lámparas se dirigía a la muestra mediante fibras ópticas, y se enfocaba sobre la muestra mediante lentes, teniendo cuidado de iluminar la muestra completamente.

5.4.2. Montaje experimental holográfico sin estabilización activa

Para los experimentos de grabado, fijado y revelado de hologramas detallados en el capítulo 7 hemos usado el montaje que se muestra a continuación en la Fig. 5.1. La mayoría de los elementos fueron detallados en el apartado anterior.

En estos experimentos se grabaron hologramas en una configuración de dos haces en geometría de transmisión. La muestra se colocó con el eje c paralelo al plano formado por los haces, por lo que el grabado usa la polarización ordinaria. El haz de lectura del láser de He-Ne está, por otra parte, extraordinariamente polarizado para aprovechar el mayor cambio de índice que se produce en esa polarización. Se usó el portamuestras acoplado al calentador eléctrico para fijar los hologramas, calentándolos a 150°C durante 15 minutos. Posteriormente se revelaron los hologramas con las lámparas descritas en el apartado anterior. Tras ello se borraron los hologramas calentándolos a diferentes temperaturas y se midió la caída de eficiencia de difracción bajo iluminación.

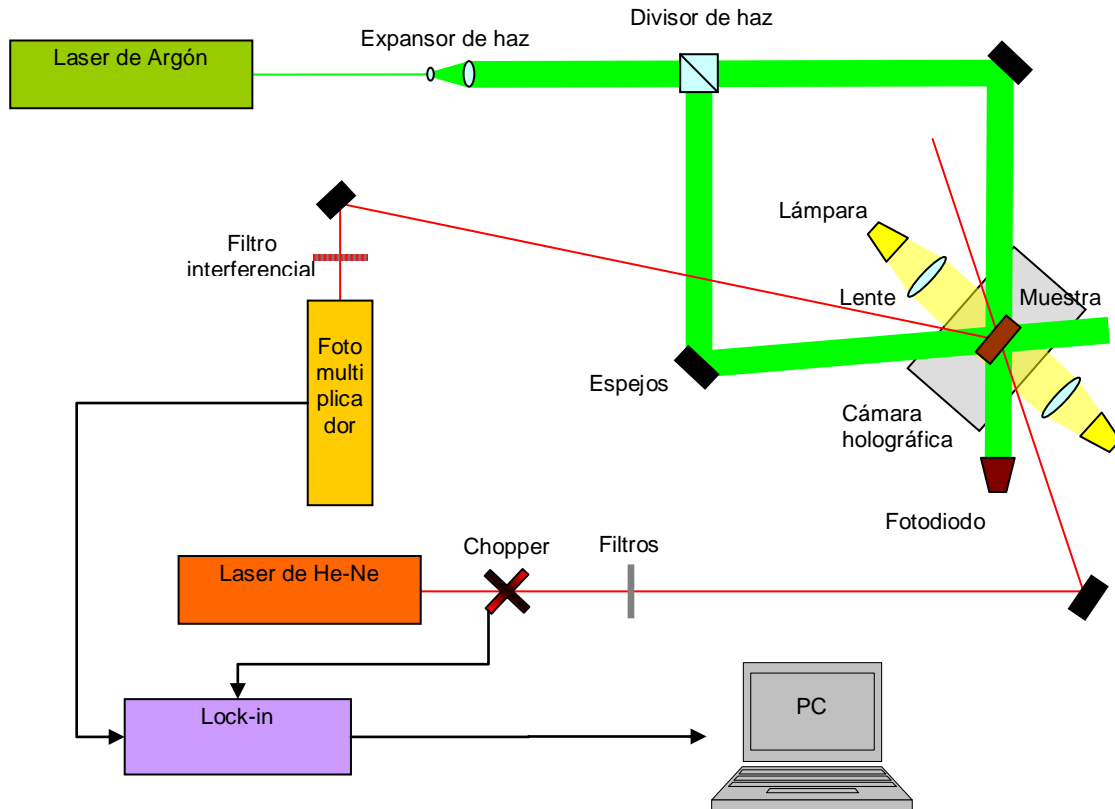


Fig. 5.1. Esquema del montaje experimental holográfico sin estabilización activa para el grabado y lectura de hologramas.

El sistema de detección y registro estaba formado por un modulador “chopper” situado en el haz de lectura antes de la muestra, un fotomultiplicador que transformaba la intensidad luminosa en corriente eléctrica amplificada, una resistencia de valor adecuado donde la corriente eléctrica se transformaba en tensión, un amplificador lock-in que proporcionaba una señal de tensión continua proporcional a la amplitud de la señal alterna que recibía, y un ordenador conectado al lock-in como medio de almacenamiento de información.

El chopper modulaba la luz del haz de lectura a una frecuencia de 760 Hz, mucho mayor que el inverso del tiempo característico del holograma, convirtiendo el haz de lectura en una señal alterna que luego era discriminada por el amplificador lock-in. El haz difractado se llevaba mediante espejos al fotomultiplicador. Para evitar que la luz de las lámparas o la del láser de Argón pudiese falsear la medida o dañar el fotomultiplicador, se usaba un filtro interferencial de banda estrecha centrada en 632.8 nm que dejaba pasar sólo la luz del láser de He-Ne. El fotomultiplicador era un EMI9558QB sensible a la luz visible y ultravioleta.

El amplificador lock-in era un Stanford Research SR510. El lock-in estaba conectado al chopper, de manera que usaba la frecuencia del chopper para discriminar la señal modulada sobre el resto de posibles contribuciones de otras fuentes de luz. El sistema permitía medir desde tensiones menores a 1 μV hasta 500 mV. La conexión al PC se realizó mediante una interfaz IEEE488. En el PC, un programa adecuado nos permitía tomar una medida de intensidad en el intervalo de tiempo elegido. Esto permite registrar cinéticas que varían de minutos a de varios días de duración.

Para medir la eficiencia de difracción se ha usado un fotodiodo calibrado de Silicio Thorlabs con un rango de 400 a 1100 nm que nos permitía medir intensidades con una sensibilidad de hasta 1nW.

5.4.3. Montaje experimental holográfico estabilizado

Para grabar hologramas con un sistema de estabilización activa usamos igualmente un montaje en configuración de dos haces, pero con las modificaciones pertinentes para realizar el control de estabilización. Los nuevos elementos, que se muestran en la figura 5.2 para la geometría de transmisión, son:

- a) Un espejo montado en un actuador piezoeléctrico en sustitución de uno de los espejos principales. Este espejo se desplaza entonces paralelo a si mismo. Esto nos permite realizar una modulación y un ajuste de la fase de uno de los haces de registro. El piezoeléctrico de la marca Physik Instrumente está conectado a su amplificador que permite un rango de desplazamiento máximo de 6 μm para un potencial de 100 V.
- b) Un oscilador electrónico que permite hacer oscilar el espejo antes citado, así como fijar el punto medio de la oscilación. Se trata de un oscilador digital Agilent 33210A que proporcionaba en nuestro caso una señal sinusoidal de frecuencia $\Omega/2\pi = 1000\text{Hz}$, así como el offset requerido para mantener la estabilización.
- c) Un detector situado en uno de los haces transmitidos tras la muestra. Colecta la señal de interferencia entre un haz transmitido y otro difractado en la red que se graba. Esta señal se encuentra modulada por la frecuencia de oscilación del espejo. Se trata de un fotodiodo de silicio Newport 818-SL, y delante colocamos un pinhole y un filtro para evitar su saturación y minimizar las contribuciones de otras fuentes de luz.
- d) La señal del fotodiodo es conducida a un amplificador Lock-in de doble canal de la marca Signal Recovery, modelo 7265. Este amplificador lock-in permite discriminar señales de otras frecuencias y a la vez medir las amplitudes del primer y segundo

armónicos, I_s^Ω y $I_s^{2\Omega}$ de la señal detectada. Una descripción más detallada de cómo se crean y se usan estos armónicos se puede ver en el capítulo 4.

e) Los resultados digitales de las medidas del lock-in son enviados a un ordenador PC que mediante el programa de estabilización, que hemos escrito nosotros mismos, calcula la corrección necesaria en el offset del espejo para mantener las franjas estacionarias. La orden de cambio de offset es enviada al oscilador para cerrar el ciclo de control.

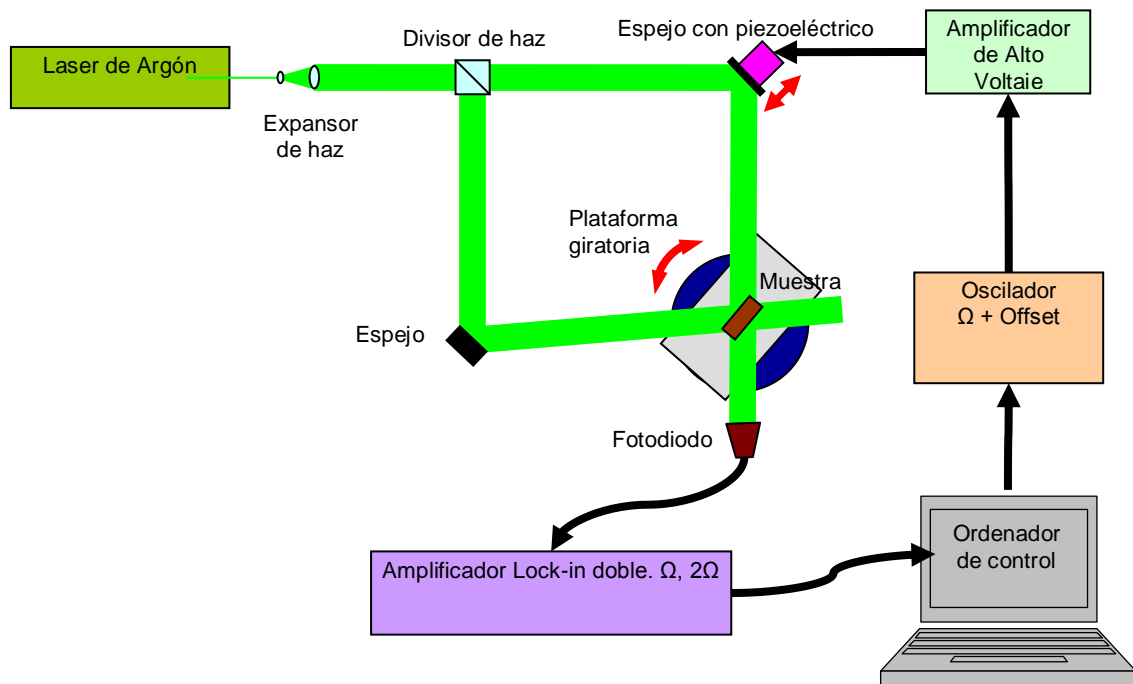


Fig. 5.2. Esquema del montaje experimental holográfico para el grabado estabilizado de hologramas en geometría de transmisión.

La principal diferencia en geometría de reflexión son los ángulos de los haces y la posición de la muestra. En este caso la muestra se situó de manera que los haces entraran uno por cada cara, y de forma casi contraprogagante, como se muestra en la figura 5.3.

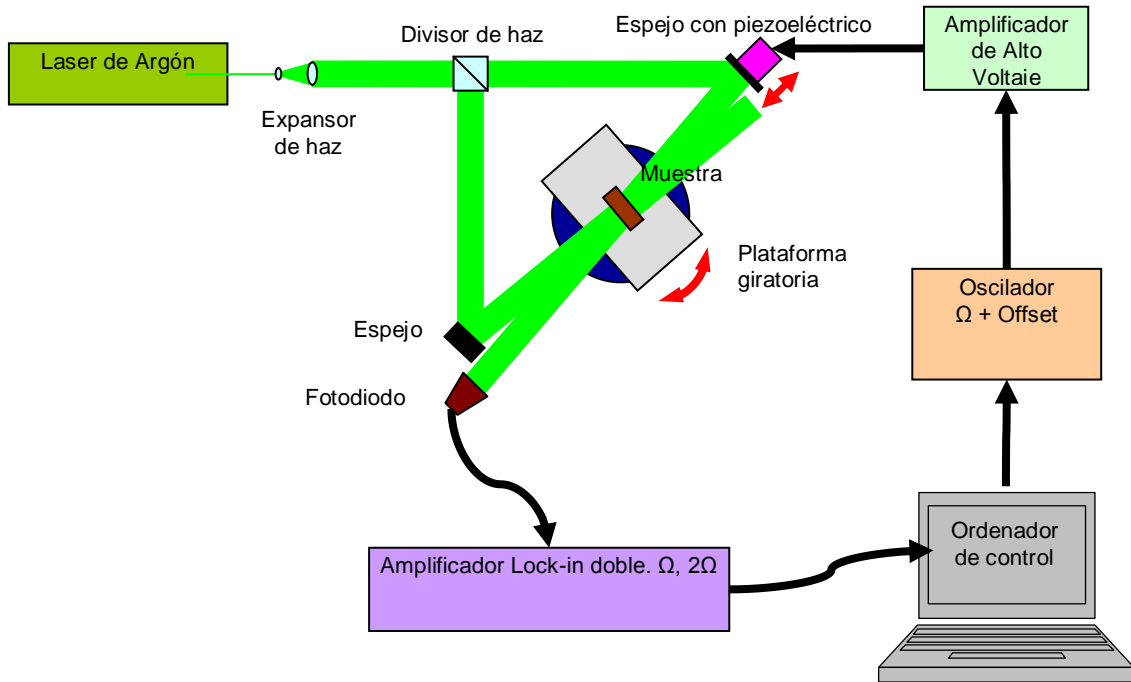


Fig. 5.3. Esquema del montaje experimental holográfico para el grabado estabilizado de hologramas en geometría de reflexión.

Para el revelado de los hologramas grabados con estabilización se ha usado el mismo sistema que se describió en apartado anterior, con las lámparas iluminando la muestra. Para realizar las medidas de eficiencia de difracción y su variación angular se ha usado un fotodiodo Coherent 212 conectado a un osciloscopio digital Agilent DSO5012A. Como haz de lectura se ha usado uno de los haces de grabado, utilizando filtros para disminuir su intensidad. Para registrar la variación angular de la eficiencia de difracción se ha usado la plataforma giratoria ya descrita anteriormente. La señal de codificación de giro fue registrada en el segundo canal del osciloscopio, para conocer la rotación con precisión. Para poder registrar ambas polarizaciones se ha usado una lámina retardadora $\lambda/4$ y un polarizador lineal.

5.5 Montaje para la medida del campo fotovoltáico

En el capítulo 8 presentamos nuestras medidas de variación de la eficiencia de difracción de un holograma fijado y revelado, con la aplicación de un campo eléctrico externo. El montaje utilizado se muestra en la figura 5.4.

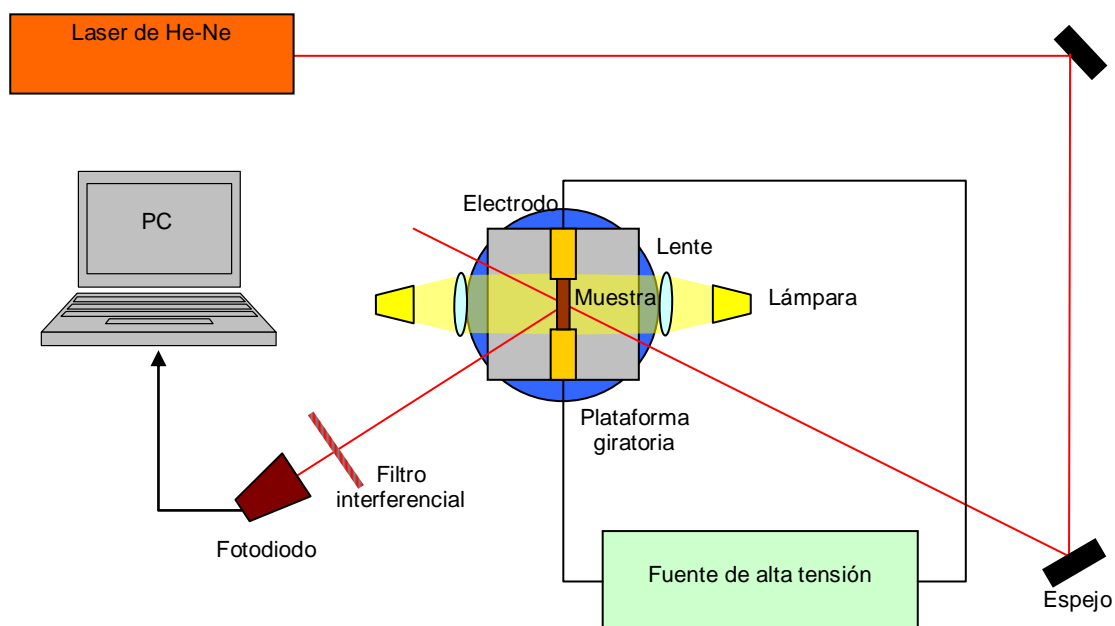


Fig. 5.4. Esquema del montaje para medir la variación de la eficiencia de difracción al aplicarse un campo eléctrico.

En este experimento la muestra se coloca en un portamuestras con dos electrodos alineados que pueden abrirse y cerrarse para admitir diferentes tamaños de muestra. Los electrodos pueden mantener su posición mediante tornillos de fijación. El portamuestras está sujeto a una base giratoria Newport de ajuste micrométrico que se usa para encontrar el ángulo de Bragg. Se debe aplicar a la muestra pintura de plata exclusivamente en las caras laterales perpendiculares al eje c , que serán los electrodos.

Para aplicar el campo eléctrico se usó una fuente de alta tensión continua Glassman que permite aplicar diferencias de potencial de hasta 30000 V con corriente de hasta 5 mA.

Para la lectura del holograma se utilizó un láser de He-Ne del mismo tipo que el de la sección 5.4.1. Se usó el fotodiodo Thorlabs descrito en la sección 5.4.2 para medir la intensidad del haz difractado. Colocamos un filtro interferencial que sólo deja pasar la longitud de onda del láser para limitar posibles contribuciones debidas a otras fuentes de luz. La intensidad se registraba en el PC con el mismo programa que se usó en las medidas descritas en la sección 5.4.2.

Para iluminar y mantener las muestras reveladas se utilizan dos lámparas halógenas ya descritas en la sección 5.4.1.

Para determinar en cada caso el valor de la diferencia de potencial aplicada a la muestra usamos un multímetro. Dado el valor alto a medir utilizamos una punta

reductora de tensión que ha de ser conectada a tierra y que disminuye el valor en un factor 1000.

5.6. El programa de control con algoritmo PID

El programa informático que se encarga de corregir la desviación de la situación ideal en cada momento del grabado estabilizado contiene un algoritmo PID. Es decir, es un mecanismo informático de control por realimentación que calcula la desviación o error entre un valor medido y el valor que se quiere obtener, para aplicar una acción correctora que ajuste el proceso. El algoritmo de cálculo del control PID tiene en cuenta tres parámetros distintos: el proporcional P, el integral I, y el derivativo D. Estos términos permiten hacer un control suave y estable a largo tiempo, sin producir inestabilidades.

El término proporcional calcula la desviación del valor real medido respecto al que deseamos tener, y actúa sobre el mecanismo de control con una magnitud proporcional a esta desviación.

El término integral se encarga de disminuir el error a largo plazo, integrando todos los errores instantáneos en el tiempo. De esta manera ayuda a que el sistema llegue al valor deseado lo antes posible. Este término elimina el error residual que tiene el control proporcional cuando existe un proceso que haga derivar el valor de control, como la tendencia de un objeto mantenido a cierta temperatura a intentar igualarla con la temperatura ambiente.

El término derivativo calcula la desviación temporal del parámetro de error y trata de disminuirla. El término derivativo atenúa los cambios bruscos en el control, reduciendo la velocidad a la que se llega al valor deseado pero estabilizando el proceso.

En nuestro caso particular, el amplificador lock-in nos envía las amplitudes de los dos armónicos I_S^Ω y $I_S^{2\Omega}$ convertidas a voltaje. Dependiendo del proceso hemos tomado como señal de error o bien el segundo armónico o bien una combinación lineal de estos, como se explicó en la sección 4.2. El algoritmo PID comprueba la desviación de esa señal respecto al cero y manda una corrección al oscilador que es:

$$\Delta u(t_k) = K_P * e(t_k) + K_I * I(t_k) + K_D * D(t_k) \quad (5.4)$$

donde el término integral toma la forma:

$$I(t_k) = I(t_{k-1}) + \frac{e(t_{k-1}) + e(t_{k-2})}{2} \Delta t \quad (5.5)$$

y el derivativo:

$$D(t_k) = \frac{e(t_k) - e(t_{k-1})}{2\Delta t} \quad (5.6)$$

siendo $\Delta u(t_k)$ la corrección total, que se traduce en un cambio en el offset del oscilador, $e(t_k)$ es la señal de error en el ciclo de orden k , $I(t_k)$ es el término integral y $D(t_k)$ el término derivativo; K_P , K_I , y K_D son las ganancias proporcional, integral y derivativa respectivamente, y Δt es el paso de tiempo de cada ciclo de actuación del programa, es decir el tiempo entre actuaciones sucesivas. El algoritmo está discretizado utilizando el método de diferencias finitas regresivas. Hay que destacar que en anteriores implementaciones del sistema de grabado estabilizado [Frejlich 2007] el algoritmo utilizado sólo usa el término proporcional.

6. EFECTOS DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN NIOBATO DE LITIO

6. Efecto de los tratamientos térmicos en niobato de litio

6.1 Introducción

En este capítulo presentamos nuestro estudio experimental sobre el efecto de determinados tratamientos térmicos realizados a cristales de niobato de litio, puros o dopados con distintas impurezas, sobre las propiedades de este material, y más concretamente aquellas que pueden afectar a las propiedades fotorrefractivas. En particular consideramos los tratamientos en atmósferas que nos permitan controlar el contenido de hidrógeno y el estado de reducción de las impurezas fotorrefractivas. Es decir, tratamientos que nos permitan variar las propiedades de los hologramas grabados y fijados en estos cristales.

Abordamos este trabajo con la intención de optimizar las propiedades de los hologramas fijados. Como sabemos, la concentración de hidrógeno determina las propiedades de estos hologramas: el grado de compensación entre las redes electrónica y protónica, la velocidad de compensación, la fracción revelada final, el tiempo de caída de la red fijada, etc...

Por su parte, las impurezas inhibidoras del daño óptico, en las concentraciones requeridas, generalmente de varios por ciento, pueden alterar la incorporación de otras impurezas así como el lugar que estas ocupan en la red cristalina del material. Este puede ser el caso de nuestros cristales codopados con Fe y además con Mg o con Zn. Por tanto también consideramos la incorporación de impurezas en el material.

6.2 Condiciones experimentales

Para estas medidas se utilizaron muestras de cristales congruentes crecidos con diferentes dopantes. En la Tabla 6.1 se muestran los cristales y sus composiciones en el fundido.

Las muestras fueron caracterizadas mediante sus espectros de absorción óptica en el infrarrojo y en el visible, de la forma expuesta en la sección 5.2. Se sometieron a varios tratamientos, especialmente de oxidación y reducción, usando las técnicas experimentales también descritas en la sección 5.3. Salvo que se diga explícitamente lo contrario, todos los tratamientos tuvieron una duración de dos horas. Este tiempo suele ser más que suficiente para llegar a un estado de reducción estable [Sugak 2007].

Tabla 6.1. Composición y dopaje de las muestras utilizadas.

| | Cristal | Impureza fotorrefractiva | Impureza inhibidora del efecto fotorrefractivo |
|---|---------------------------|--------------------------|--|
| 1 | LiNbO ₃ | --- | --- |
| 2 | LiNbO ₃ :Mg | --- | 6% mol% |
| 3 | LiNbO ₃ :Mg:Fe | 0.1 mol% | 4.5% mol% |
| 4 | LiNbO ₃ :Mg:Fe | 0.1 mol% | 10% mol% |
| 5 | LiNbO ₃ :Fe | 0.1 mol% | --- |
| 6 | LiNbO ₃ :Zn:Fe | 0.1 mol% | 5% mol% |
| 7 | LiNbO ₃ :Zn:Fe | 0.1 mol% | 6% mol% |

6.3 Resultados

Este apartado ha sido dividido en dos partes. La primera nos muestra los experimentos realizados a cristales de niobato de litio puros. La segunda nos muestra experimentos realizados en muestras dopadas con impurezas, en particular con impurezas inhibidoras del daño óptico.

6.3.1 Tratamientos térmicos en muestras de niobato de litio no dopadas

Nuestros experimentos empiezan con un pequeño estudio de la incorporación de hidrógeno a las muestras de niobato de litio. En los experimentos expuestos a continuación tratamos de introducir la mayor cantidad de hidrógeno posible en las muestras mediante diferentes estrategias. El primer tipo de tratamiento consistió en mantener las muestras a una determinada temperatura en un flujo de vapor de agua. Usamos dos muestras, una sin tratamientos, bastante oxidada, y otra reducida tras un tratamiento en vacío. Sorprendentemente el tratamiento en vapor de agua dio lugar a la oxidación de las muestras. En la figura 6.1 se puede ver este efecto de oxidación con el tratamiento en vapor de agua en la muestra previamente reducida en vacío.

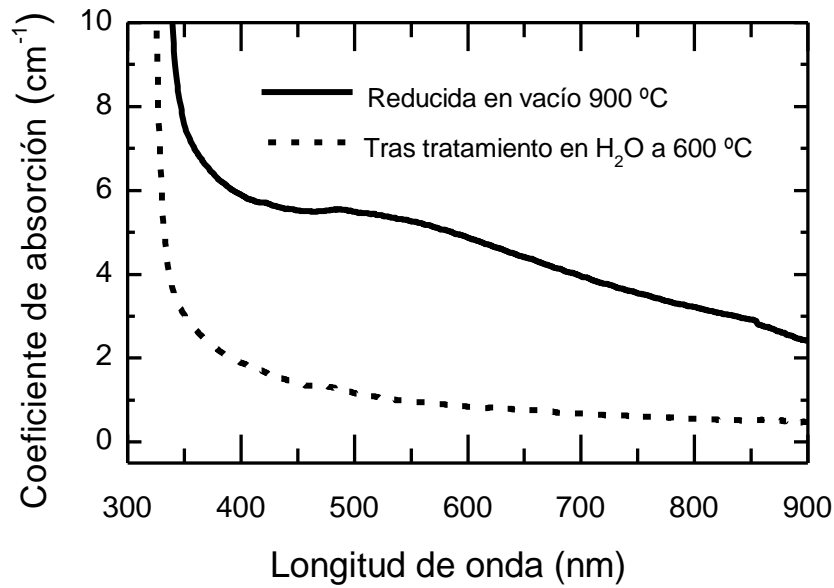


Fig. 6.1. Espectro de absorción de una muestra de LiNbO_3 puro reducida y su espectro tras un tratamiento térmico en vapor de agua a 600 °C.

En el infrarrojo investigamos si el tratamiento de reducción inicial producía alguna diferencia en el contenido de hidrógeno. Los resultados se muestran en la figura 6.2. Claramente se observa que la reducción inicial no produce un efecto de incremento sustancial de hidrógeno. Realizando dos tratamientos sucesivos, el primer tratamiento introduce una cantidad de hidrógeno adicional similar en ambas muestras, mientras que un segundo tratamiento aumenta la cantidad de hidrógeno más fuertemente en la muestra inicialmente reducida, aunque la concentración total de hidrógeno sigue siendo menor en esta muestra que en la no reducida. Nótese que la muestra sin tratamiento inicial contenía una apreciable concentración de hidrógeno antes de estos tratamientos, mientras que la muestra reducida prácticamente no contenía hidrógeno por efecto del tratamiento de reducción en vacío.

También investigamos la incorporación de hidrógeno en una muestra de LiNbO_3 puro mediante un mayor número de tratamientos térmicos sucesivos en atmósfera de vapor de agua. El resultado es que no conseguimos introducir mucho más hidrógeno del que inicialmente contenía la muestra, pese a realizar hasta siete sucesivos tratamientos. Debemos apuntar además que no se observó una clara correlación entre la temperatura de tratamiento y la concentración de hidrógeno.

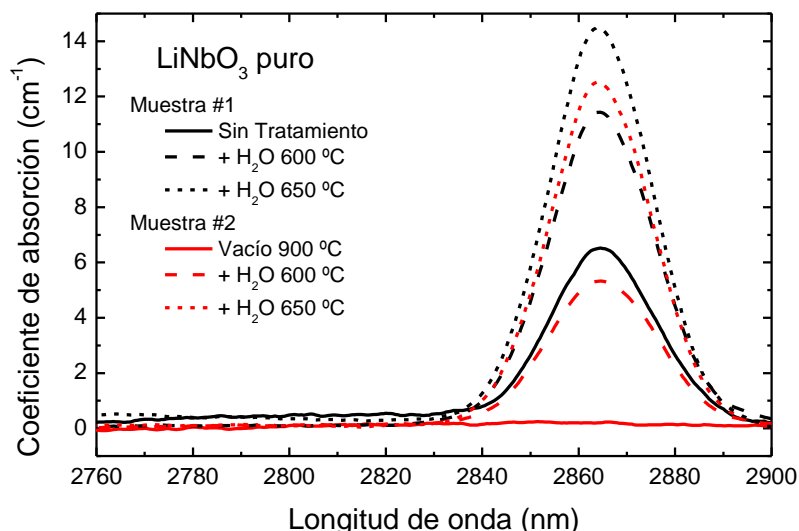


Fig. 6.2. Tratamientos térmicos en vapor de agua para la introducción de hidrógeno en dos muestras de LiNbO_3 puro. Muestra #1: Sin tratamiento inicial, y muestra 2#: reducida inicialmente en vacío.

Otra estrategia para la introducción de hidrógeno consistió en realizar tratamientos térmicos en atmósfera de mezcla de hidrógeno y nitrógeno ($5\% \text{H}_2 + 95\% \text{N}_2$, no explosiva). En las figuras 6.3 y 6.4 se muestran los correspondientes espectros de absorción en el infrarrojo y visible respectivamente. Como puede deducirse de los espectros, el tratamiento tuvo dos efectos: En primer lugar, en el infrarrojo, se redujo la concentración de hidrógeno en vez de aumentar, aunque no llegó a desaparecer. En el visible se produjo una fuerte reducción de la muestra, mucho más efectiva que la reducción mediante vacío, que ennegreció la muestra totalmente.

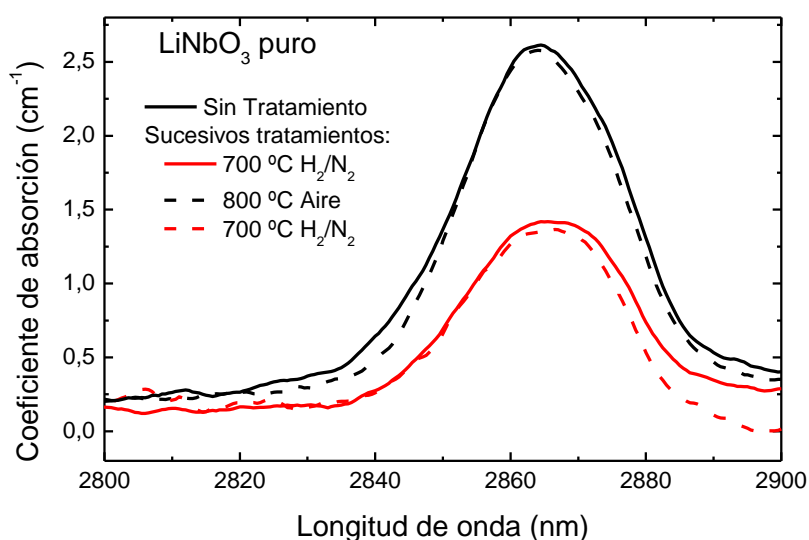


Fig. 6.3. Espectros de absorción en el infrarrojo de una muestra de LiNbO_3 sometida a sucesivos tratamientos térmicos que se detallan en la leyenda de la figura.

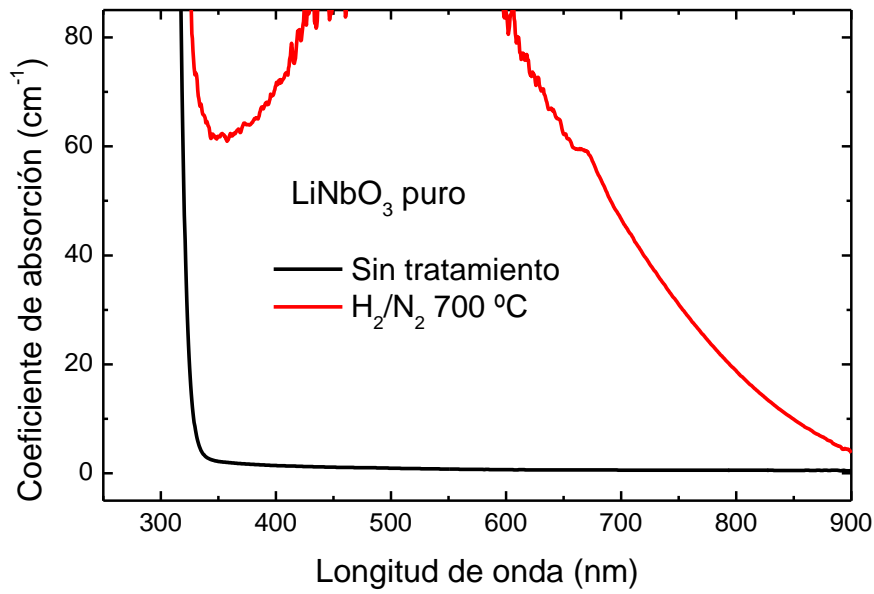


Fig. 6.4. Espectros de absorción en el visible de una muestra de LiNbO_3 puro, antes y después de realizar un tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno/nitrógeno. Después del tratamiento la absorción es tan fuerte que se sobrepasaba el límite de medida del espectrofotómetro para un buen rango de longitudes de onda.

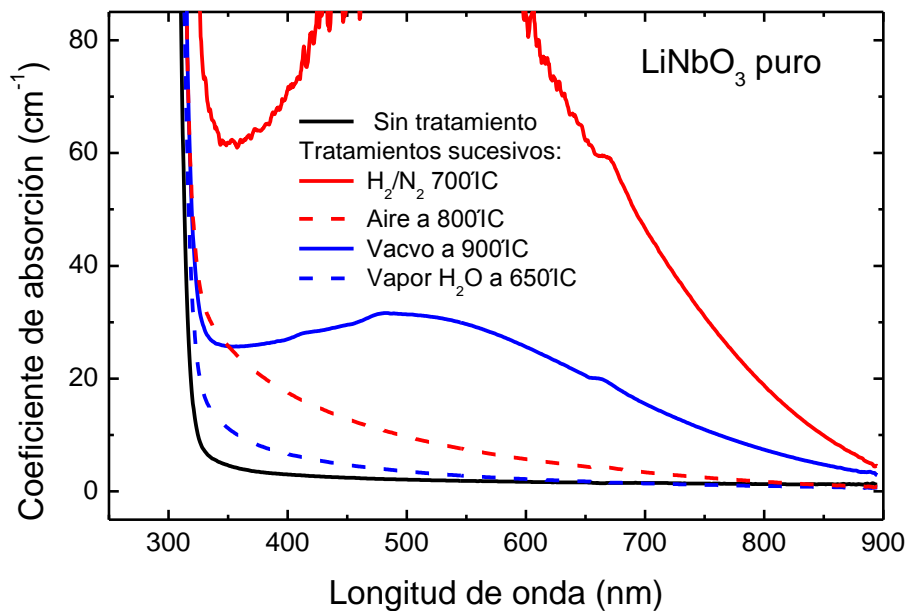


Fig. 6.5. Espectros de absorción en el visible para una muestra de LiNbO_3 a la que se aplican los siguientes tratamientos: 1- en atmósfera de N_2/H_2 , 2- oxidación en aire, 3- reducción en vacío y 4- tratamiento en atmósfera de vapor de agua.

Seguidamente, con idea de resaltar cómo afectan los diversos tratamientos disponibles al estado de reducción y a la concentración de hidrógeno de los cristales, hemos realizado también una serie de distintos tratamientos sucesivos a una misma muestra de niobato de litio nominalmente puro, alternando tratamientos de reducción y oxidación. Los espectros de absorción para el visible y el infrarrojo se muestran en las figuras 6.5 y 6.6 respectivamente.

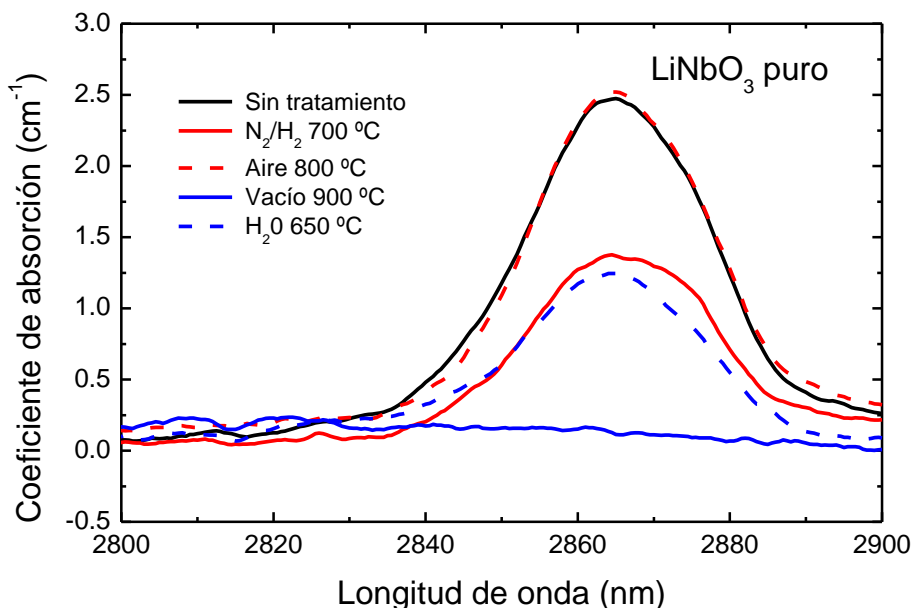


Fig 6.6. Espectros de absorción en el infrarrojo para la misma muestra y tratamientos que en la figura anterior.

Podemos decir a partir de estos espectros que el tratamiento en vacío provoca una reducción del cristal, y a la vez elimina prácticamente todo el hidrógeno de forma bastante efectiva. El tratamiento en atmósfera de N_2/H_2 provoca una drástica reducción y además hace disminuir el hidrógeno en la muestra, pero no lo elimina totalmente. Por otra parte se puede observar como los tratamientos en vapor de agua, de igual forma que en aire, oxidan las muestras y además introducen hidrógeno. La oxidación parece mayor en vapor de agua, pero debemos apuntar que en este caso se partió de un estado mucho menos reducido que para el tratamiento en aire.

6.3.2 Tratamientos térmicos en muestras de niobato de litio dopadas

Otro conjunto de experimentos se dedicó a estudiar el efecto de los tratamientos térmicos sobre las impurezas en niobato de litio. La figura 6.7 muestra los espectros de

la región visible medidos a temperatura ambiente para nuestros distintos cristales dopados.

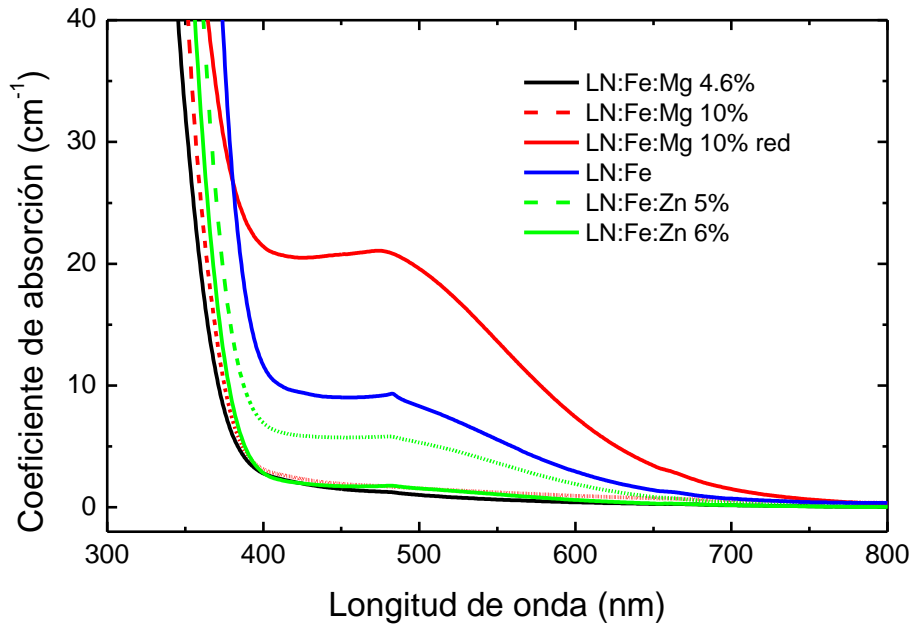


Fig. 6.7. Espectros de absorción en el visible de nuestras muestras dopadas.

En esta figura observamos que los cristales dopados con hierro presentan una banda de absorción ancha centrada en 477nm, correspondiente a la transferencia de carga del Fe^{2+} a la banda de conducción como ya indicamos en la sección 5.2.1. El pico que aparece a 480 nm para la muestra de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ se debe a una transición prohibida del Fe^{3+} . Es notable que este pico se haga inapreciable en los cristales doblemente dopados. Otro efecto ya conocido es que cuando se dopa con impurezas inhibidoras el borde de absorción se corre hacia el ultravioleta. Este corrimiento parece ser un poco mayor en los dopados con Mg que en los de Zn, y algo más en el dopado con Mg al 4.6% que en el de 10%.

En las figura 6.8 a y b presentamos los espectros correspondientes a la región infrarroja donde aparecen bandas de absorción asociadas a estiramiento del enlace O-H en niobato de litio. Observamos que el cristal puro (Fig. 6.8a) presenta una banda centrada aproximadamente a una longitud de onda de 2865 nm. Como indicamos en la sección 1.4.2.2., esta banda está realmente compuesta por una superposición de varios picos muy cercanos entre sí [Kovacs 1991], y la banda resultante presenta cierta asimetría. El cristal dopado sólo con hierro presenta un espectro muy similar al del cristal puro.

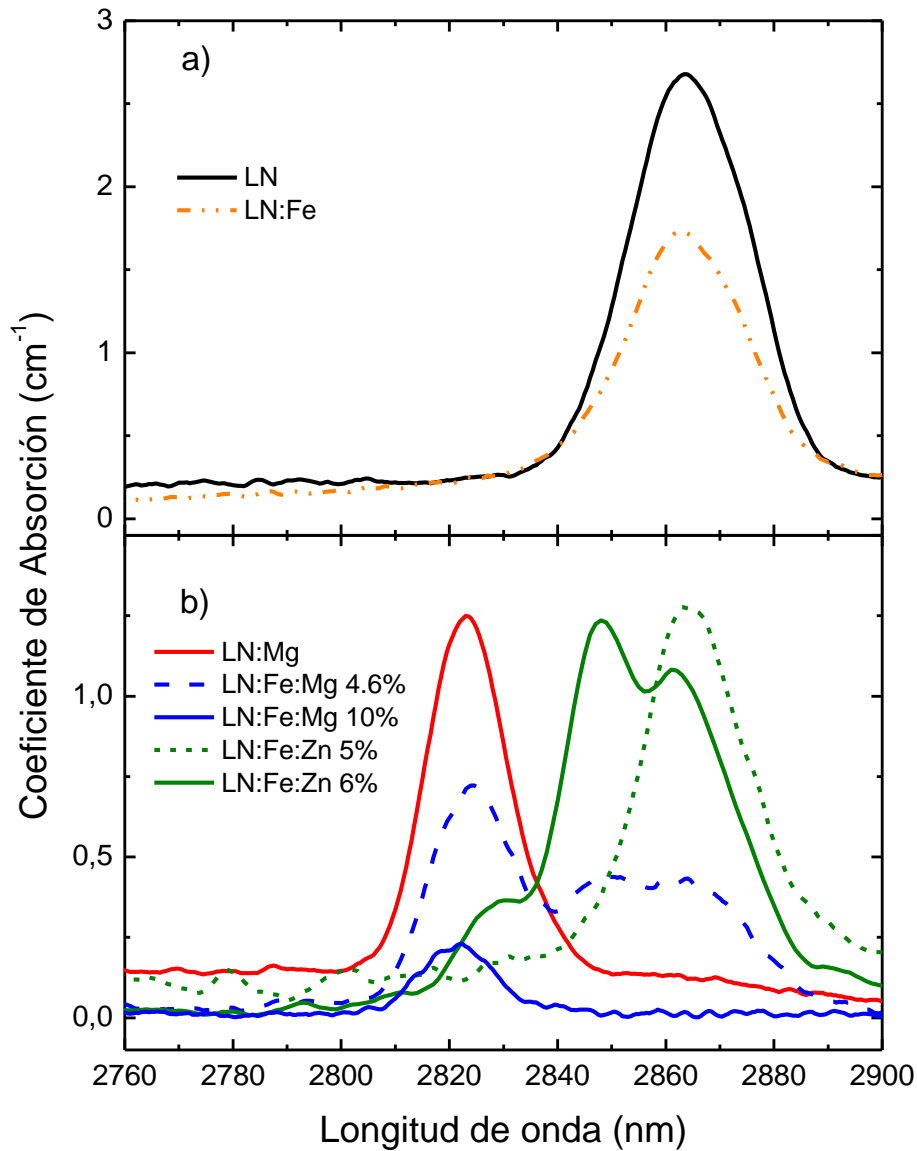


Fig. 6.8. Espectros de absorción en el infrarrojo para: a) muestra pura y dopada con hierro, y b) muestras con impurezas inhibidoras del efecto fotorrefractivo.

La figura 6.8b nos muestra los espectros de absorción en el infrarrojo para las muestras dopadas con impurezas inhibidoras del daño óptico. Se observan varias bandas distintas. En el caso de la muestra dopada con magnesio tenemos una banda en 2824 nm. Para magnesio y hierro tenemos tres bandas a 2824 nm, 2849 nm y 2865 nm. Para las muestras de hierro y zinc 5% tenemos una sola banda situada en la misma posición que la de las muestras sin dopar, mientras que la que tiene 6% de zinc presenta tres bandas similares a las obtenidas en la muestra dopada con magnesio y hierro. Las posiciones de las bandas para la muestra con 6% de Zn corresponden a las longitudes de onda de 2830 nm, 2849 nm y 2965 nm.

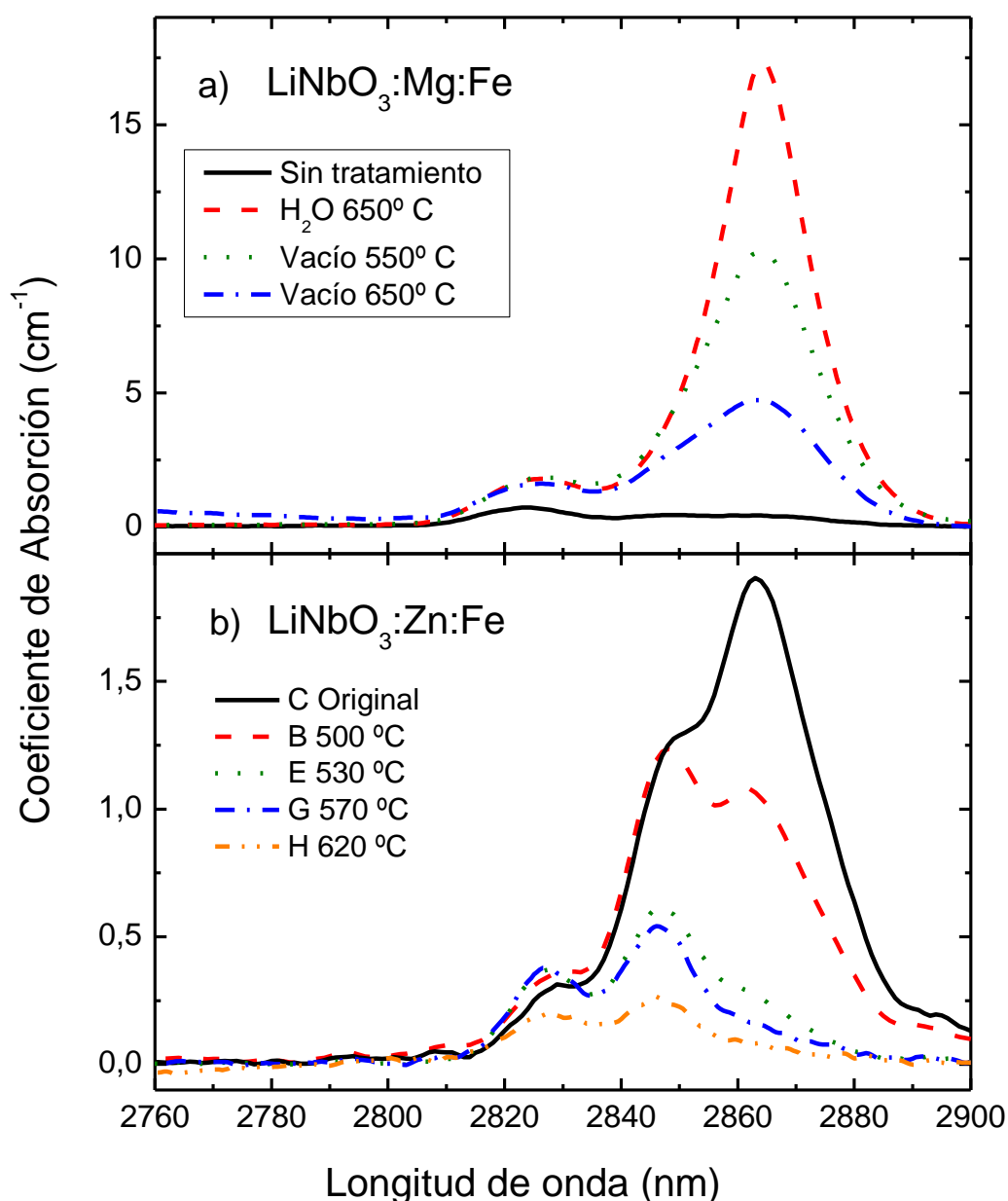


Fig. 6.9. Evolución de las bandas asociadas al hidrógeno tras varios tratamientos de reducción en las muestras de a) $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$ (#3) y b) $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$ (#7). Se puede observar como desaparece primero la banda de 2865 antes que las demás.

Para ahondar en el estudio del hidrógeno en los cristales con impurezas inhibitoras hemos usado unos cristales doblemente dopados en los que la concentración de la impureza inhibitora está ligeramente por encima del límite de inhibición. Con estos cristales realizamos el siguiente experimento: Partimos de muestras en un estado oxidado del hierro ($[\text{Fe}^{3+}] \gg [\text{Fe}^{2+}]$) y con relativamente alta concentración de hidrógeno. A continuación eliminamos paulatinamente el contenido de hidrógeno

mediante sucesivos tratamientos de reducción en vacío a temperaturas relativamente bajas. Estas son relativamente bajas para este tipo de tratamientos porque de lo contrario eliminaríamos casi completamente todo el hidrógeno. Los resultados se pueden ver en la figuras 6.9a y 6.9b que corresponde a las muestras de LN:Fe:Mg con un 4.6% de Mg y LN:Fe:Zn con un 6% de Zn respectivamente. Observamos que en primer lugar decrece la banda a 2865 nm hasta prácticamente desaparecer. Después decrecen las bandas de 2849 nm y 2830 para el Zn o 2824 nm para el Mg. Decrece en mayor medida la de 2849 nm que las de 2830 nm o 2824 nm.

6.4. Discusión

El motivo del primer experimento (figuras 6.1 y 6.2) fue indagar si partiendo de una muestra reducida se podría facilitar la entrada de hidrógeno proveniente del vapor de agua. Suponiendo que durante la reducción inicial del cristal el oxígeno abandona la superficie del cristal en forma de molécula de O_2 , dejando dos vacantes de oxígeno V_O y cuatro electrones atrapados como bipolarones, cuando después realizamos un tratamiento en atmósfera de vapor de agua, podría ocurrir que una molécula de agua se incorporase al cristal como un protón más un grupo hidroxilo OH^- . Este grupo hidroxilo ocuparía una vacante de oxígeno, y el protón se asociaría a un oxígeno del cristal formando otro grupo hidroxilo. Sin embargo no parece que el tratamiento inicial de reducción haya tenido un efecto adicional para la introducción de hidrógeno. El protón necesita un defecto complementario para su incorporación que posiblemente no se ha formado en el tratamiento. Teniendo en cuenta los diversos tratamientos que hemos realizado en atmósfera de vapor de agua, encontramos que hay cierto límite a la concentración hidrógeno que se incorpora al cristal. Cuando hemos realizado repetidas veces el mismo tratamiento en vapor de agua no conseguimos un aumento notable de la concentración de hidrógeno. Tampoco se observa una dependencia acusada con la temperatura de tratamiento, siempre que nos mantengamos en un rango de 550 a 700°C. A menor temperatura observamos solamente cambios muy ligeros, mientras a temperaturas superiores a 700°C existe riesgo de fuerte choque térmico de la muestra con el vapor de agua, con el consiguiente daño. Debido al riesgo de dañar la muestra en los tratamientos de vapor de agua, tras haberse mostrado no mucho más efectivo que el de aire tanto para introducir OH^- como para oxidar las muestras, se hace su uso menos aconsejable.

El tratamiento en atmósfera mezcla de hidrógeno y nitrógeno da lugar a reducciones extremadamente fuertes, mucho más que en vacío, como se ve en las figuras 6.3 y 6.5, llegando a ennegrecer totalmente la muestra. Podemos pensar que en el tratamiento con hidrógeno, este se combinaría con el oxígeno de la superficie del niobato, haciéndole salir del cristal en forma de moléculas de agua en vez de como moléculas de O_2 . La figura 6.4 nos muestra que en los tratamientos con hidrógeno, además de la fuerte reducción de la muestra, disminuye el contenido de hidrógeno pero no llega a desaparecer. Esto puede indicar que buena parte del oxígeno que sale de la muestra lo hace en forma de moléculas de agua mediante la combinación con hidrógeno que hay en estado gaseoso, y no con los protones que hay originalmente en el cristal.

Comparativamente la reducción en vacío es menos intensa, apareciendo una banda en el rango visible de menor altura. En la reducción en vacío también desaparece totalmente la banda de absorción de hidrógeno en el infrarrojo. Esto indica que tanto el oxígeno como el hidrógeno abandonan el cristal, posiblemente en forma de moléculas de agua (Fig. 6.6).

Desde un punto de vista práctico, si queremos hologramas con una vida media lo más alta posible nos interesa que la concentración de hidrógeno en el cristal sea baja, aunque tengamos lo suficiente para compensar completamente la red electrónica. Además interesa que el número efectivo de trampas sea alto, es decir, que el hierro no esté ni muy reducido ni muy oxidado. No obstante, teniendo en cuenta otros factores como la absorción a la longitud de onda de grabado, que no nos interesa que sea demasiado alta, y la fracción revelada, que es mayor cuanto más oxidada esté la impureza fotorrefractiva, nos conviene hallar un compromiso entre las necesidades concretas de eficiencia y vida media de nuestro dispositivo, y generalmente se tiende a utilizar principalmente cristales oxidados. Por lo tanto una reducción débil es lo más indicado. Se puede realizar un tratamiento débil en vacío para dejar una concentración de hidrógeno del orden de $10^{17} cm^{-1}$, seguida de un tratamiento de oxidación en aire preferiblemente seco. Queda claro que no es aconsejable para las muestras destinadas a contener hologramas fijados realizar en ellas tratamientos en atmósfera de H_2/N_2 , debido a la fuerte reducción que produce esta atmósfera.

En la figura 6.7 el corrimiento del borde de absorción ultravioleta en los cristales dopados con impurezas inhibidoras es similar al que ocurre al pasar de cristales con composición congruente a estequiométrica. Esto se ha interpretado como una consecuencia de la desaparición de defectos de niobio en posición de litio y de vacantes

de litio al incorporarse la impureza inhibidora en el cristal, acercándolo estructuralmente a la estequiometría [Polgar 1986, Koppitz 1989]. Comparando los cristales doblemente dopados vemos que el corrimiento del borde hacia el ultravioleta es mayor en los cristales dopados con magnesio que en los dopados con zinc.

Se observa que en los cristales doblemente dopados prácticamente desaparece el pico de 480 nm correspondiente a la transición prohibida del Fe^{3+} . Esto también puede interpretarse como debido a una variación del entorno de los iones Fe^{3+} que da lugar a una prohibición más fuerte de esa transición. No se debe a la desaparición de esa valencia del hierro, ya que los espectros de EPR indican una buena cantidad de esa valencia presente en las muestras y el pico aparece incluso en muestras dopadas solo con hierro bastante reducidas mientras que no se aprecia en muestras oxidadas doblemente dopadas.

Una de las muestras del cristal doblemente dopado con un 10% de magnesio y 0.1% de hierro fue reducida en un tratamiento de vacío. El resultado es un fuerte aumento de la banda visible de transferencia de carga del Fe^{2+} . Los hechos de que pueda reducirse el hierro y de que la banda de absorción creada es igual a la observada en el cristal dopado exclusivamente con hierro indican dos cosas: (1) que el Fe^{3+} es capaz de reducirse a Fe^{2+} en este cristal y (2) que no parece haber una variación en los niveles de energía asociados al Fe^{2+} . En la figura 6.7 se ve que el espectro de absorción del hierro y el de hierro y magnesio reducido son muy similares excepto por el corrimiento del borde hacia el ultravioleta y la desaparición del pico de 480 nm en el dopado con magnesio.

Para los cristales doblemente dopados con impureza inhibidora en concentración justo por encima del umbral de daño óptico, se ven tres bandas de absorción distintas en el espectro asociado al hidrógeno (Fig. 6.8b). En esta figura una de las bandas está en 2865 nm, que se corresponde con la banda asociada a OH^- sin perturbar de los cristales puros, como se puede comprobar en la figura 6.8a. Las otras dos bandas que se observan se deben a las impurezas introducidas en el cristal. Inicialmente las impurezas inhibidoras se incorporan ocupando posiciones de litio en los cristales congruentes. Esto hace disminuir los defectos antisitio Nb_{Li} [Rossner 1989, Donnerberg 1991]. Cuando el número de impurezas supera cierto umbral y apenas quedan vacantes de litio, las impurezas inhibidoras comienzan a incorporarse también en posiciones de niobio [Volk 2001]. Entonces es cuando aparece la nueva banda infrarroja de una longitud de onda más corta (2824-2830 nm), asociada a un H^+ atrapado cerca de un $\text{Mg}^{2+}_{\text{Nb}}$ o $\text{Zn}^{2+}_{\text{Nb}}$. Esta banda sólo aparece cuando la impureza ha superado la concentración umbral, como se

puede ver comparando los espectros de las muestras dopadas con Zn. Cuando la impureza inhibidora ocupa la posición de litio no atrapa hidrógeno en sus cercanías, ya que en si misma es una carga positiva respecto a la red cristalina y por eso a concentraciones por debajo del umbral no se observan OH^- perturbados.

La banda de posición intermedia aparece cuando además de que la concentración de la impureza inhibidora esté por encima de la umbral, el cristal está también dopado con Fe. Esta banda no aparece en cristales dopados sólo con Fe o sólo dopados con una impureza inhibidora. Claramente la concentración de la impureza inhibidora está relacionada con esa banda puesto que tampoco aparece en muestras con hierro e impureza inhibidora por debajo del umbral. Se ha atribuido a un OH^- perturbado por un hierro desplazado por la impureza inhibidora a la posición de un niobio, es decir, Fe_{Nb} [Kovács 1990, Feng 1993]. Sin embargo esta atribución no está nada clara. El hierro en posición de Nb tendría que incorporarse como Fe^{3+} , y en esa posición difícilmente podría actuar como trampa para electrones. Por eso si el Fe estuviese en sitio de Nb no podría haber efecto fotorrefractivo, ni debería poder reducirse a Fe^{2+} . Sin embargo, en la muestra doblemente dopada con el 10% de Mg, nosotros pudimos reducir fuertemente el Fe, y su espectro no tiene diferencias con el de Fe^{2+} en posición de litio. Esto indica que al menos gran parte del hierro está en la posición de litio. La banda infrarroja asociada al hierro podría explicarse también suponiendo que el hierro está en posición de litio, Fe_{Li} , pero cerca de un Mg_{Nb} , i.e., $\text{Mg}_{\text{Nb}}\text{-OH-Fe}_{\text{Li}}$. Aunque no se puede descartar que parte del hierro ocupara la posición de niobio, y otra parte la de litio, con el primero dando lugar a la banda de absorción y el segundo la reducción. Nótese que si consideramos válida para esta banda intermedia la sección eficaz de absorción del hidrógeno conocida, la altura de la banda intermedia implicaría que en nuestros espectros de absorción buena parte del hierro, del orden de 10^{18} cm^{-3} , estaría en posición de niobio.

Fijándonos en la figura 6.7, el borde de absorción en el cristal dopado con un 10% de Mg no se desplaza más hacia el ultravioleta respecto al cristal dopado con un 4.6%. Esto indicaría que los defectos antisitio han desaparecido ya a concentración de 4.6%, y que una mayor concentración no es positiva para acercar el cristal a la estequiometría. Por el contrario el más dopado se vuelve un poco hacia el visible debido a la formación de nuevos defectos como el Mg_{Nb} y otros defectos que lo compensen.

Considerando las dos partes de la figura 6.9, resulta particularmente interesante notar que, conforme hacemos que salga hidrógeno de los cristales con los tratamientos

en vacío, la banda asociada al grupo OH^- no perturbado por impurezas es la que desaparece en primer lugar, mientras que la asociada a hidrógeno junto a la impureza inhibidora del daño óptico es la última en desaparecer. Esto puede interpretarse como que el grupo hidroxilo es más estable en las cercanías de un defecto de Mg_{Nb} o Zn_{Nb} frente a su posición habitual en los cristales puros. Podríamos decir que el protón queda más atrapado en el defecto de Mg_{Nb} que en defecto intrínseco junto al que se sitúa en los cristales no dopados (tentativamente V_{Li}), posiblemente debido a la diferencia de carga del defecto frente a la posición de red. Parece haber una correlación entre la posición de la banda de absorción y la fuerza de atrapamiento del hidrógeno a los defectos. Así cuando hay pocos hidrógenos en el cristal, estos son atrapados por los centros de impurezas Mg_{Nb} o Zn_{Nb} , mientras que cuando la concentración de hidrógeno es mayor han saturado estas posiciones y comienzan a ocupar también posiciones menos enlazadas.

Para el cristal dopado con hierro y un 10% de magnesio, podemos observar en la figura 6.8 que la única banda infrarroja que aparece es la asociada al Mg_{Nb} . La concentración de estos defectos en este cristal es relativamente más alta, mientras que la banda de absorción del OH^- es comparativamente baja, es decir hay baja concentración de hidrógeno, de manera que todo el hidrógeno se encuentra atrapado en estos defectos de Mg_{Nb} . Esto es consistente con nuestras conclusiones anteriores.

6.5 Conclusiones

Los tratamientos en atmósfera de agua, tanto en cristales previamente reducidos como sin reducir, muestran que, al menos a las temperaturas de los tratamientos realizados, no permiten la incorporación de mucho más hidrógeno del que poseía el cristal recién crecido. Por otra parte se ha observado que, sorprendentemente, las muestras reducidas se oxidan con estos tratamientos.

Los tratamientos en atmósfera de hidrógeno muestran una reducción muy fuerte. Adicionalmente sorprende observar una moderada disminución del contenido de hidrógeno en el cristal, en vez de un aumento como podría esperarse. Una reducción más moderada se obtiene en los tratamientos en vacío, aunque en este caso la disminución del hidrógeno en las muestras es muy fuerte.

Para producir hologramas fijados con elevada eficiencia de difracción y larga vida media, lo más conveniente es utilizar una muestra ligeramente oxidada (para que

tenga poca absorción visible y alta fracción revelada), y con poco hidrógeno (el suficiente para compensar la red electrónica). Por ello sería conveniente partir de una muestra oxidada en aire y realizar un ligero tratamiento de reducción en vacío.

Nuestros resultados de reducción de muestras doblemente dopadas indican que con alta concentración de impurezas inhibitoras también es posible reducir el hierro a Fe^{2+} . La banda de Fe^{2+} no cambia en estos cristales respecto a los dopados sólo con Fe. Todo esto apunta a que en ellos existe una buena cantidad de hierro en posición de litio. Esto está en contradicción con la opinión de otros autores que defienden que el magnesio desplaza al hierro a la posición de niobio, y asignan la nueva banda de absorción infrarroja a OH^- atrapados cerca de Fe_{Nb} . Alternativamente sugerimos que el origen de la nueva banda infrarroja podría deberse a un grupo $\text{Mg}_{\text{Nb}}\text{-OH-Fe}_{\text{Li}}$.

En los cristales codopados con Fe y una impureza inhibitora del daño óptico justo por encima de la concentración umbral, observamos simultáneamente varias bandas de absorción infrarroja de OH^- . Al extraer hidrógeno las amplitudes decrecen de forma diferente. El análisis de esta evolución indica que el hidrógeno asociado a los centros Mg_{Nb} o Zn_{Nb} se encuentra más fuertemente atrapado y es el último en eliminarse.

**7. FIJADO TÉRMICO DE HOLOGRAMAS EN
CRISTALES DE $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$**

7. Fijado térmico de hologramas en cristales de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$

7.1 Introducción

El trabajo que a continuación se presenta está justificado por las propiedades que presenta la impureza de Zn en los cristales de LiNbO_3 . En primer lugar el zinc produce un aumento de índice de refracción del niobato de litio, lo que permite la fabricación de guías de ondas superficiales [Nevado 2001]. Además es una impureza inhibidora del daño óptico, como el Mg, gracias a un importante aumento de la fotoconductividad del material [Volk 1994]. Estas dos características dan a esta impureza un interés especial para la fabricación de guías de onda resistentes al daño óptico [Nevado 2001].

Dado que pueden tener interés las redes holográficas fijadas integradas en dispositivos basados en las guías de ondas superficiales, hemos considerado interesante estudiar la viabilidad del grabado y fijado de hologramas de volumen en $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$. El uso de ambas impurezas permitiría la fabricación de dispositivos holográficos fotorrefractivos en guías de onda resistentes al daño óptico. Además, en este capítulo se estudiará el efecto que tiene el dopaje con Zn en la vida media de los hologramas fijados.

7.2 Detalles experimentales

En los experimentos que presentamos en este capítulo hemos utilizado dos muestras con diferente concentración de Zn, una justo por debajo y otra por encima del umbral de daño óptico. (Las mismas muestras que en el capítulo anterior). Los cristales se han crecido mediante el método Czochralski en la dirección del eje c en el laboratorio de crecimiento de cristales del Departamento de Física de Materiales de la U.A.M. La primera muestra (muestra #1) procede de un cristal de niobato de litio congruente dopado con 0.1% molar de Fe y 5% molar de Zn en el fundido, mientras que la segunda (muestra #2) es de un cristal dopado con 0.1% molar de Fe y 5% molar de Zn. Puesto que es conocido que la introducción de dos impurezas suele cambiar su fracción de incorporación, se midió la concentración de estas impurezas mediante Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF), como se describió en el apartado 5.2.3. Los resultados fueron los siguientes: $4.1 \pm 0.1\%$ molar de Zn y

$0.085 \pm 0.003\%$ molar de Fe para la muestra #1, y $5.2 \pm 0.1\%$ molar de Zn y $0.063 \pm 0.003\%$ molar de Fe para la muestra #2.

Posteriormente cada bloque de cristal fue polarizado eléctricamente para que fuese monodominio ferroeléctrico. Después se cortaron en muestras de aproximadamente $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ con el eje c contenido en las caras más grandes. Para evitar la acumulación de carga en los extremos del cristal, cosa que sucede durante la iluminación debido al efecto fotovoltaico, se pintaron las caras laterales con pintura de plata conductora.

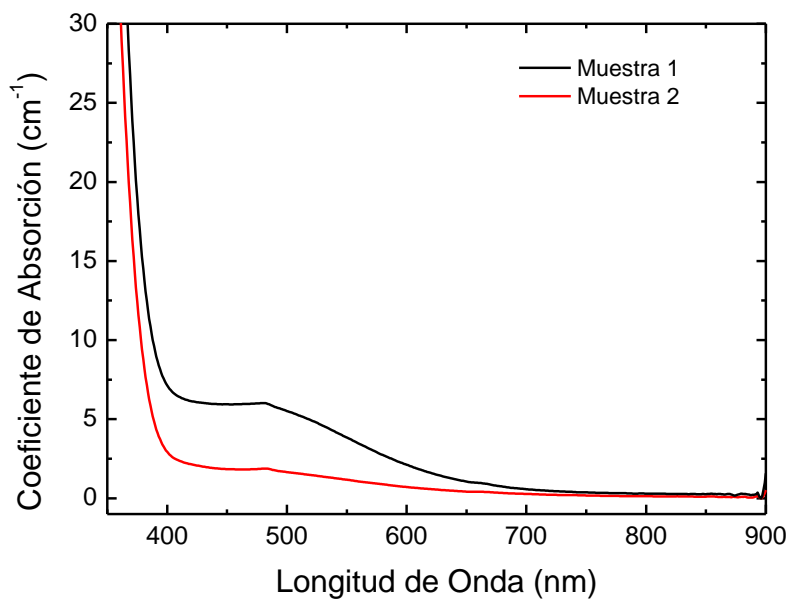
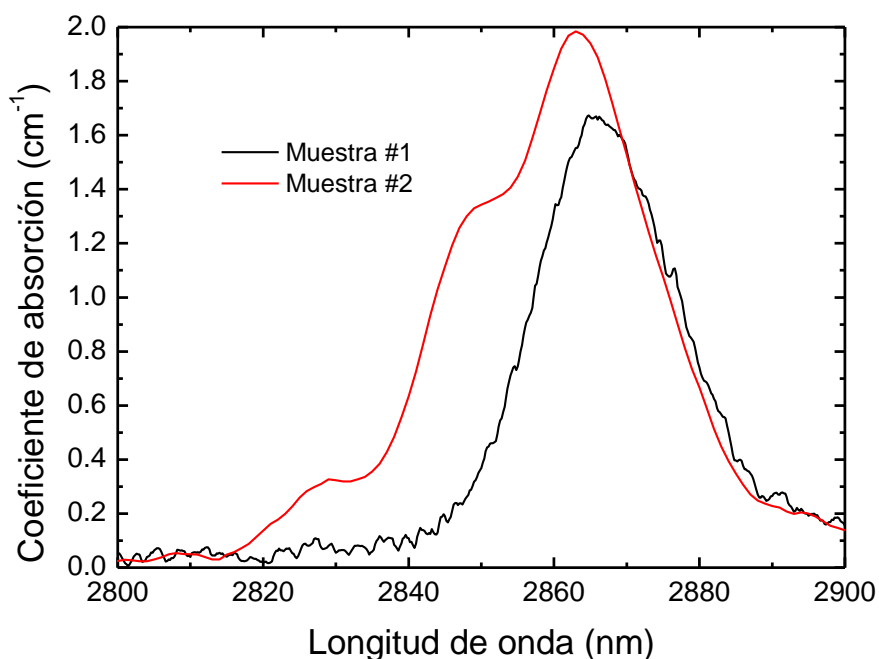
Los hologramas se registraron usando la configuración de mezcla de dos haces expuesta en el apartado 5.4.2. Los haces de luz iluminaban toda la muestra con una intensidad aproximadamente igual de 30 mW/cm^2 cada uno de ellos. El semiángulo entre los haces fue de 29° , lo que corresponde a un espaciado de las franjas de interferencia de $0.53 \text{ }\mu\text{m}$.

El fijado se realizó en la mayoría de los casos mediante la técnica de fijado secuencial, calentando la muestra en oscuridad a 150°C durante 15 minutos seguidamente al registro. También se realizó un fijado simultáneo a una temperatura de 180°C para determinar la máxima eficiencia de difracción que podíamos fijar en estas muestras.

7.3 Resultados y discusión

7.3.1 Espectros de absorción

A continuación presentamos los espectros de absorción de las muestras. Los espectros correspondientes a la región visible se muestran en la figura 7.1. En ellos se observa la típica banda ancha de absorción de Fe^{2+} centrada en 477 nm . Usando la sección eficaz de absorción de esa banda obtuvimos unas concentraciones de $[\text{Fe}^{2+}]$ de $1.32 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra #1 y $4.07 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra #2. Las concentraciones totales de hierro son de $1.22 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra #1 y de $6.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para la muestra #2. Se puede observar que la muestra #1 está algo más reducida que la muestra #2.

Fig. 7.1. Espectros de absorción de ambas muestras de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$ en la región visible.Fig. 7.2. Espectros de absorción en la región infrarroja para ambas muestras de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$.

En la figura 7.2 se presenta la absorción infrarroja para ambas muestras. Se pueden observar importantes diferencias entre ellas. La muestra #1 presenta una sola banda de absorción centrada a 2868 nm, muy similar a la que se observa en cristales puros. Sin embargo la muestra #2 presenta tres bandas con máximos centrados aproximadamente en 2830 nm, 2849 nm, 2863 nm. Estas bandas de absorción se han atribuido a grupos OH^- enlazados a los siguientes defectos: la banda de 2930 nm a zinc en posición de niobio (Zn_{Nb}) [Zheng 2003], la banda de 2849 nm al hierro, y la banda

de 2863 nm a OH^- sin perturbar, es la banda usual en cristales poco dopados, En $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$ se observan bandas similares y han sido asignadas de igual manera [Arizmendi 2007]. La gran diferencia entre los espectros de absorción de las muestras #1 y #2 nos permite asegurar que la muestra #2 está por encima del umbral de concentración de zinc necesario para hacer el material resistente al daño óptico, mientras que la muestra #1 está por debajo.

Para determinar las concentraciones de hidrógeno podemos tentativamente usar la sección eficaz de absorción conocida para los cristales puros. De esta forma obtenemos más fiablemente la concentración de los OH^- no alterados por las impurezas. Haciendo esto en la banda de 2868 nm de la muestra #1 obtenemos una concentración de $1.68 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Para la banda de 2863 nm de la muestra #2 obtenemos una concentración de $1.98 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Respecto a las otras bandas, el valor de la sección eficaz puede haber variado debido al efecto de las impurezas cercanas a los OH^- , por lo que el valor de la concentración es orientativo en la muestra 2. La descomposición en gaussianas del espectro infrarrojo se muestra en la figura 7.3.

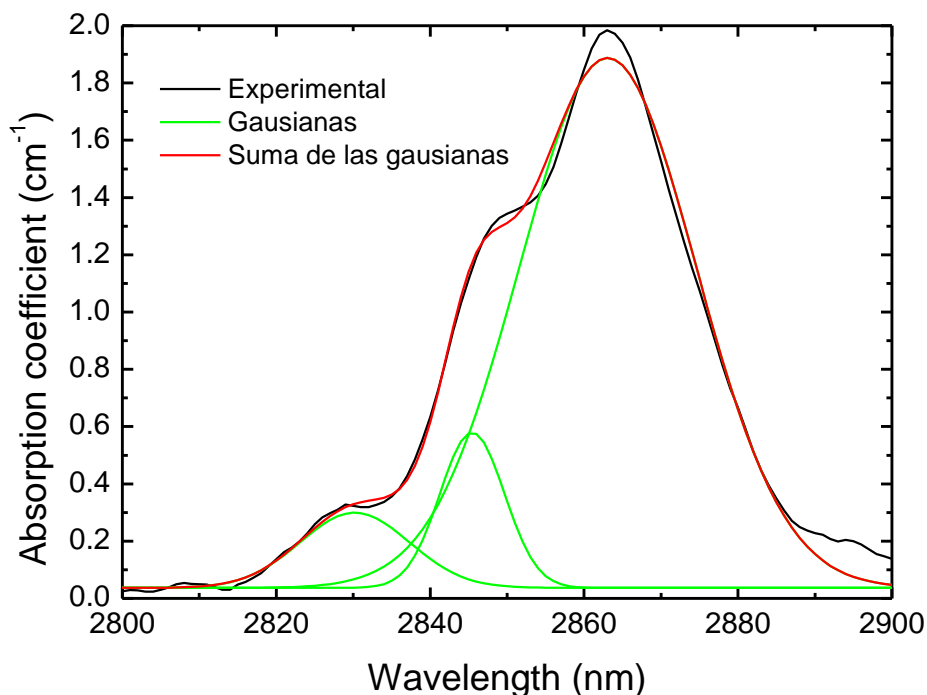


Fig. 7.3. Descomposición en gaussianas del espectro de absorción en la región infrarroja para la muestra #2 de $\text{LiNbO}_3\text{Zn:Fe}$.

La banda de 2830 posee una altura de 0.3 cm^{-1} y una anchura de 14 nm. La banda de 2849 posee una altura de 0.58 cm^{-1} y una anchura de 8.4 nm. La banda de

2863 posee una altura de 1.88 cm^{-1} y una anchura de 23 nm. Si suponemos la sección eficaz para todas las bandas, tenemos una concentración total de hidrógeno de $2.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Si integramos el área y usamos la relación entre área y altura que se puede encontrar en cristales puros obtenemos una concentración total de hidrógeno de $2.45 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

7.3.2 Fijado y revelado de los hologramas

Cuando realizamos en estas muestras los experimentos de grabado y su posterior fijado, observamos que las eficiencias de difracción fueron sustancialmente menores que las conseguidas para muestras de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$. También hemos observado que la eficiencia de difracción de los hologramas no fijados en estas muestras llegó al 20%, en el mejor de los casos, para muestras de 1mm de espesor. Con el proceso de fijado esta eficiencia de difracción se redujo al menos en un factor 10. Usando el fijado simultáneo llegamos a obtener una eficiencia máxima de 9.6% para la muestra #1, y del 2.6% para la muestra #2. Estos valores corresponden a un cambio de índice de refracción de $\Delta n_1 = 5.1 \cdot 10^{-5}$ y $\Delta n_2 = 2.6 \cdot 10^{-5}$. Como comparación, la mayor eficiencia conseguida para cristales dopados con 0.1% molar de hierro y 5.5% molar de magnesio fue alrededor del 4.5% para muestras del mismo espesor [Arizmendi 2007].

Hemos realizado el seguimiento de la eficiencia de difracción durante el revelado para ambas muestras. En la Figura 7.4 presentamos las curvas de revelado para ambas muestras, es decir el cambio de la eficiencia de difracción con el tiempo de iluminación a temperatura ambiente. En la Fig. 7.4.a, se puede ver una curva típica de revelado para la muestra #1. La eficiencia crece hasta llegar progresivamente a un nivel final estable.

Para la muestra #2 (Fig. 7.4.b) se observa la misma subida inicial rápida de eficiencia de difracción pero seguida, en este caso, de una caída igualmente rápida hasta un nivel inferior en el que se estabiliza.

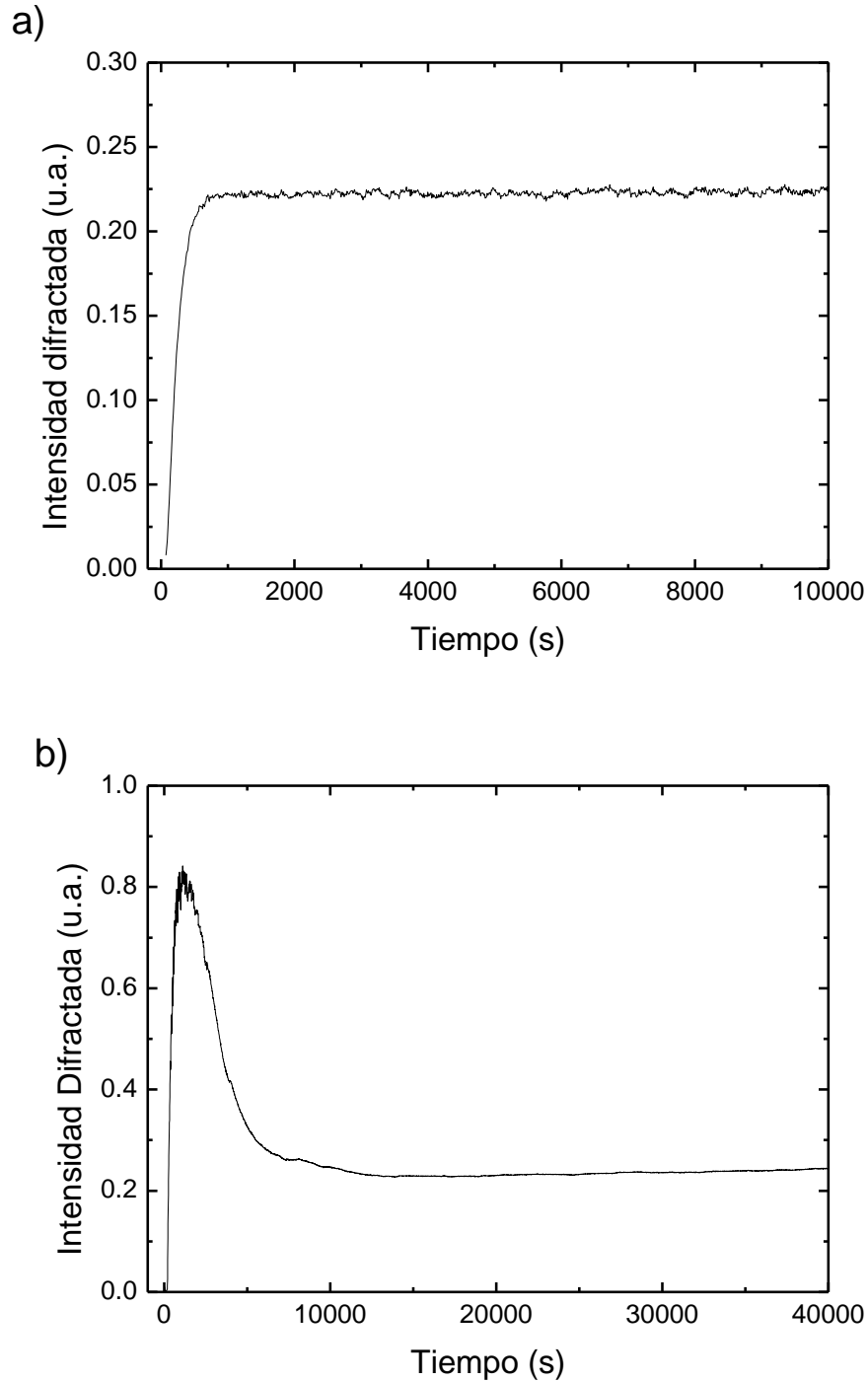


Fig. 7.4: Intensidad difractada en el revelado, en unidades arbitrarias, frente al tiempo. a) Para la muestra 1. Se corresponde con un revelado normal de acuerdo con la teoría. b) Para la muestra 2.

Los estudios teóricos de revelado encontrados en la literatura distinguen el comportamiento entre cristales oxidados y cristales reducidos [Sturman 1998]. Para los cristales reducidos es esperable un crecimiento rápido hasta alcanzar el nivel estable, como se observa en la muestra #1. En el caso de los cristales oxidados se espera un

primer crecimiento hasta un pico máximo seguido de una oscilación amortiguada hasta el nivel estable. En el caso de la muestra #2 aparece el pico inicial pero no las posteriores oscilaciones amortiguadas. Hemos intentado ajustar la curva predicha teóricamente a los datos experimentales sin conseguirlo. La curva teórica siempre presentaba oscilaciones que no se observan experimentalmente en este caso. Es sorprendente el alto valor del pico respecto al nivel final estable. Por otra parte es también notable la diferencia de comportamiento entre ambas muestras teniendo en cuenta que la diferencia de estados de reducción entre ambas no es muy acusada. Debemos concluir que estas diferencias están relacionadas con la diferencia del dopaje con zinc por debajo o por encima del umbral de daño óptico.

7.3.3 Tiempo de vida de los hologramas fijados

Una vez fijados y revelados los hologramas hemos investigado su tiempo de vida media. Evidentemente estas medidas se realizaron a temperaturas en las que los iones hidrógeno (protones enlazados por puentes de hidrógeno a los oxígenos del cristal) tienen cierta movilidad asequible a la experimentación. Hemos medido por tanto la caída de la eficiencia de difracción de las redes fijadas a diferentes temperaturas en un rango de 363-413 K, manteniendo una iluminación homogénea para asegurar que el descenso en eficiencia es debido a la difusión iónica. Esta iluminación homogénea nos asegura que la red electrónica remanente se adapta en cada instante a la red iónica, y por ello la caída se debe exclusivamente a la difusión térmica de la red iónica [Arizmendi 1997, Sturman 1998]. Una de las medidas experimentales típica se presenta en la figura 7.5. Dado que las eficiencias fijadas son mucho menores que la unidad ($\eta \ll 1$), es posible realizar la aproximación presentada en la ecuación 2.31: la raíz cuadrada de la eficiencia de difracción $\eta^{1/2}$ es proporcional al cambio de índice de refracción Δn . Como Δn es a su vez proporcional al campo de carga espacial, resulta conveniente presentar los resultados en escala $\eta^{1/2}$. El resultado para cada temperatura se analizó para determinar si se trataba de una caída exponencial. Como puede observarse resulta un muy buen ajuste a los datos experimentales. Todas las caídas medidas para ambas muestras y a diferentes temperaturas se ajustaron perfectamente a exponenciales simples, confirmando que la cinética corresponde a un proceso de caída simple exclusivo de la destrucción de la red iónica.

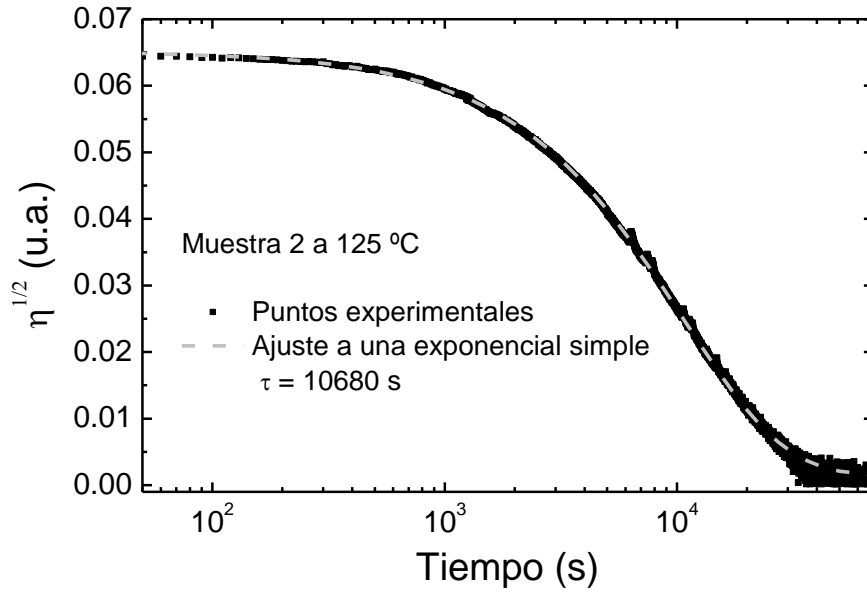


Fig. 7.5. Dependencia temporal de la raíz cuadrada de la eficiencia de difracción para la muestra #2 a 125 °C bajo iluminación con luz blanca. Se ha usado una escala de tiempos logarítmica.

La teoría para un proceso de difusión único que da lugar a la destrucción de la red de índice de refracción predice una caída exponencial de la forma:

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (7.1)$$

donde Δn_0 es el valor inicial del cambio de índice y τ es el tiempo característico de caída. Experimentalmente observamos que las caídas se activan térmicamente, de manera que τ debe depender de la temperatura. Si el proceso de caída de la red holográfica tiene una dependencia con la temperatura que se ajuste a una ecuación de tipo Arrhenius, deberá cumplirse la siguiente relación entre los tiempos de caída a diferentes temperaturas:

$$\tau = \tau_0 \exp(-E_a / k_B T) \quad (7.2)$$

donde E_a es la energía de activación, τ_0 es el factor preexponencial, y k_B la constante de Boltzmann. Para comprobar esto en la figura 7.6 hemos dibujado los logaritmos de los tiempos de caída frente al inverso de la temperatura absoluta.

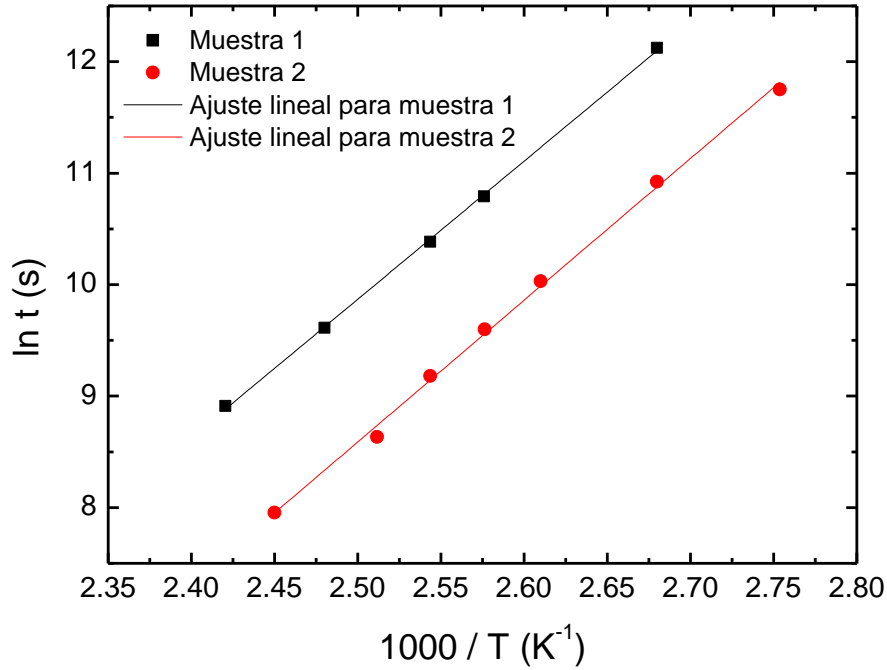


Fig. 7.6. Gráfica del logaritmo neperiano de los tiempos de vida media respecto al inverso de la temperatura absoluta. Las líneas corresponden al ajuste lineal para los datos de las respectivas muestras.

En esta gráfica observamos que efectivamente para cada muestra los puntos siguen una línea recta como prevé la teoría. A partir de la pendiente de cada recta obtenemos la energía de activación del proceso. Como vemos ambas rectas son prácticamente paralelas, de forma que las energías de activación han de ser muy parecidas. Extrapolando los datos del ajuste podemos también obtener la vida media de los hologramas a temperatura ambiente, usando la ecuación 7.2. La tabla 7.1 resume los resultados del ajuste: la energía de activación E_a , el factor preexponencial τ_0 y el tiempo de caída a temperatura ambiente.

Tabla 7.1. Valores de las energías de activación, factores preexponenciales y tiempos de caída a temperatura ambiente para ambas muestras calculados a partir de los datos de la Fig. 7.6.

| Muestras | Energía de activación (eV) | Factor preexponencial τ_0 (s) | Tiempo de caída a temperatura ambiente (años) |
|------------|----------------------------|------------------------------------|---|
| Muestra #1 | 1.07 ± 0.02 | $(6.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-10}$ | 25.6 |
| Muestra #2 | 1.09 ± 0.02 | $(8.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-11}$ | 8.6 |

Los resultados obtenidos concuerdan con las predicciones del modelo teórico presentado por Sturman et al. [Sturman 1998]. De acuerdo con este modelo, mencionado en el capítulo 3, el proceso de caída bajo iluminación debe ser interpretado como un borrado del holograma fijado gobernado por el movimiento de difusión de cargas iónicas, siempre que la muestra esté convenientemente iluminada y cortocircuitada. Durante la caída, en estas condiciones, la fotoconductividad de la muestra da lugar a una continua adaptación de la red electrónica a la red iónica, manteniendo el estado de revelado. La expresión para el tiempo de caída de la red revelada derivada de la teoría es la ecuación 3.43 $\tau_L = \left[D_h K^2 \left(1 + H_0 / N_{eff} \right) \right]^{-1}$. La dependencia con la temperatura proviene de la difusión térmica de los protones:

$$D_h = D_{h0} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (7.3)$$

donde D_{h0} es el factor preexponencial de la difusión.

Según la ecuación 3.43 el tiempo de vida media depende de la reducción de la impureza fotorrefractiva en la muestra y de la concentración de hidrógeno. El tiempo de vida media aumentará cuanto menor sea la relación H_0 / N_{eff} . Esto ocurrirá si hay menos hidrógeno, aunque tiene que haber suficiente para que pueda formarse la red iónica requerida, y/o si el cristal tiene un número efectivo de trampas relativamente alto.

En cualquier caso, la segunda muestra posee mayor concentración de hidrógeno que la primera. Por una parte su espectro de absorción, como se ve en la figura 7.2, es más intenso. Por otra parte la vida media para esta muestra es menor a pesar de tener una energía de activación ligeramente mayor. Si suponemos que el coeficiente de difusión del transporte de hidrógeno (D_h) es igual en ambas muestras podríamos relacionar los tiempos de caída de los hologramas en ambas muestras y sus estados de reducción para obtener las concentraciones relativas de hidrógeno mediante la relación:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\frac{H_{02}}{N_{eff2}} + 1}{\frac{H_{01}}{N_{eff1}} + 1} \quad (7.4)$$

En primer lugar sabemos la concentración total de hierro de cada muestra por las medidas de TXRF y las concentraciones de Fe^{2+} por las medidas de absorción óptica. De esta manera calculamos el número efectivo de trampas que resulta ser de $1.21 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ para la muestra #1 y de $4.0 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ para la muestra #2. Por otra parte conocemos

los tiempos de caída de los hologramas fijados para ambas muestras a la misma temperatura (Fig. 7.5). Por ejemplo, tomando los de 100 °C, $\tau_1 = 184100 \text{ s}$ y $\tau_2 = 126700 \text{ s}$. Usando la ecuación 7.4 con los anteriores valores y la concentración de hidrógenos determinada para la muestra #1 usando la sección eficaz de absorción conocida obtenemos una concentración de hidrógeno para la muestra #2 $H_{02} = 1.93 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. El resultado es bastante aproximado a lo obtenido con el espectro de absorción de la muestra #2 y la sección eficaz usual, pero teniendo en cuenta solamente la intensidad de la banda centrada en 2863 nm. Según este análisis parece que los OH^- no perturbados por impurezas son más móviles que los asociados a impurezas de hierro o zinc. En cualquier caso estamos suponiendo que el coeficiente de difusión térmica es igual en ambas muestras.

Estos resultados son coherentes con el estudio realizado a muestras de $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$ y $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$ en el capítulo 6. En aquel estudio hicimos varios tratamientos de reducción en vacío a unas temperaturas relativamente bajas para ir eliminando poco a poco el contenido de hidrógeno. Los resultados se mostraron en la figura 6.9. Se pudo observar que en los diferentes tratamientos de reducción baja primero la banda a 2865 nm hasta prácticamente desaparecer. Después decrecen las bandas de 2849 nm y 2830 nm para el Zn o 2824 nm para el Mg. Decrece en mayor medida la de 2849 nm que las de 2830 nm o 2824 nm. Concluimos que esos hidrógenos están más atrapados cerca de esos defectos que en la posición normal.

Las energías de activación dadas para las muestras son mayores que las obtenidas para el $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ [de Miguel Sanz 2002] pero menores que para $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$ [Arizmendi 2007]. Luego parece ser que la impureza de Zn modifica el transporte de protones, aunque no tanto como el Mg. Nótese que el pico asociado al Mg_{Nb} en la figura 6.3 está situado en una longitud de onda de 2825 nm, en vez de 2830 nm del pico asociado a Zn_{Nb} . Esto implica que cualitativamente el enlace está ligeramente más relajado. También es importante el detalle de que en las muestras dopadas con magnesio la energía de activación volvió a decaer a valores parecidos a los de las muestras dopadas solo con hierro cuando la concentración de hidrógenos fue lo suficientemente alta [Arizmendi 2007]. Esto indica que el fijado en ese caso se realizó principalmente usando los OH^- situados en la posición usual. Todo esto sugeriría que los hidrógenos asociados a las distintas bandas poseen distintas energías de enlace, y esto afecta a las energías de activación de la difusión de hidrógeno.

Los tiempos de caída a temperatura ambiente son mayores que para $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ pero no tan grandes como en $\text{LiNbO}_3\text{:Mg:Fe}$. La comparación no es completamente concluyente al depender de factores que son diferentes en las muestras como el estado de reducción y la concentración de hidrógeno.

7.4 Conclusiones

Hemos conseguido hologramas térmicamente fijados en niobato de litio dopado con hierro y zinc, con concentraciones de Zn justo por debajo y por encima del umbral de daño óptico. La eficiencia de difracción resultó ser mucho menor que en el caso de los hologramas grabados en cristales dopados exclusivamente con hierro [**de Miguel Sanz 2002**] pero mayor que la de los doblemente dopados con magnesio y hierro [**Arizmendi 2007**]. El fuerte descenso de eficiencia en los cristales dopados con impurezas inhibitoras es principalmente debido a un notable aumento en la fotoconductividad.

El revelado de una de las muestras tiene un comportamiento inesperado, con un máximo de sobrerrevelado hasta tres veces superior al revelado final. Puede que el dopaje con una impureza por encima del umbral afecte de alguna manera a la competición entre cargas electrónicas y protónicas.

Las caídas térmicas siguieron tendencias exponenciales simples, indicando que son debidas a un proceso simple activado térmicamente que corresponde a la difusión térmica de los iones responsables del fijado térmico. El valor de la energía de activación corresponde aproximadamente a 1.08 eV, intermedio entre el caso del niobato de litio dopado sólo con hierro de 0.95 eV [**de Miguel Sanz 2002**] y el niobato de litio dopado con hierro y magnesio de 1.16 eV [**Arizmendi 2007**]. Esto sugiere una relación entre las posiciones de las impurezas de hidrógeno, su energía de enlace, y su participación en el fijado. Podemos concluir que el efecto del zinc es menor que el del magnesio en el cambio producido en las propiedades de transporte en los cristales de niobato de litio.

Los tiempos de vida media también resultaron ser intermedios entre ambos casos, llegándose a un tiempo de vida de 25 años para una de las muestras. La comparación entre las dos muestras parece indicar que los hidrógenos asociados a las impurezas inhibitoras se encuentran más fuertemente enlazados que los que no están asociados a estas. Esta conclusión está apoyada circunstancialmente por evidencia

obtenida a través de los espectros de absorción de muestras dopadas tanto con zinc como con magnesio.

**8. EFECTO DE UN CAMPO ELÉCTRICO
EXTERNO SOBRE HOLOGRAMAS FIJADOS:
DETERMINACIÓN DEL CAMPO
FOTOVOLTAICO**

8. Efecto del campo eléctrico externo sobre hologramas fijados: Determinación del campo fotovoltaico

8.1 Introducción

En este capítulo se presentan nuestras medidas sobre el efecto de un campo eléctrico externo en la eficiencia de difracción de hologramas fijados en $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ y $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$. Analizaremos estas medidas en relación con la teoría del fijado fotorrefractivo, y mediante nuestros resultados determinaremos algunas características fotorrefractivas de los cristales.

Como indicamos en el capítulo 3, la eficiencia de difracción de un holograma fijado se debe a que la iluminación homogénea de revelado produce una caída parcial de la amplitud de la red electrónica, dejando la red iónica parcialmente descompensada. En niobato de litio el efecto fotovoltaico da lugar a una contribución adicional a la eficiencia de difracción. Además de que la red electrónica reduzca su amplitud con la iluminación, el campo fotovoltaico hace que esta red se desfase respecto a la iónica, siendo el efecto de descompensación mucho mayor y la eficiencia de difracción mucho más alta. Un campo eléctrico externo producirá un efecto muy similar, dando lugar a un desfase adicional de la red electrónica respecto a la iónica. Este desplazamiento puede ir a favor o en contra del producido por el campo fotovoltaico. Esto se traduce finalmente en variaciones de la eficiencia de difracción. Para que el campo eléctrico externo produzca cambios apreciables, su magnitud ha de ser comparable a la del campo fotovoltaico propio del cristal. En la literatura los valores de estos campos suelen oscilar entre 10^5 y 10^7 V/m para diferentes estados de reducción y composición de los cristales [Sommerfeldt 1988, Bian 1997, Cook 2001, Calamitotou 2007]. En nuestro experimento esperamos llegar a valores de campo externo aplicado en torno a los 10^6 V/m, limitado por la ruptura dieléctrica del aire.

8.2 Condiciones experimentales

En estos experimentos hemos utilizado las mismas muestras que se ya usaron para las medidas de vida media de los hologramas, presentadas en el capítulo 7 donde ya se especificaron sus características. Usaremos la misma denominación para referirnos a estas muestras. La muestra dopada con un 5% de Zn se denomina muestra

#1, y la dopada con un 6% muestra #2. Adicionalmente usamos una tercera muestra de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ congruente con un 0.1% molar de hierro, a la que llamaremos muestra #3.

Para el grabado y fijado de todos los hologramas seguimos el mismo procedimiento, y con los mismos detalles experimentales, especificados en el anterior capítulo. El montaje experimental para la medida del campo fotovoltaico fue descrito en la sección 5.5.

Las muestras se colocaron de manera que el eje c llevase la dirección de un electrodo al otro. La pintura de plata que cubría las caras laterales durante el grabado y fijado fue eliminada de las caras paralelas al eje c para evitar el cortocircuito al aplicar una diferencia de potencial entre los extremos del cristal.

El este experimento hay que tener en cuenta que, debido al efecto piezoeléctrico del niobato de litio, el espaciado de franjas cambia ligeramente con el voltaje aplicado, por lo que en cada caso se hace necesario reajustar ligeramente la muestra al ángulo de Bragg. Para esto el portamuestras se montó sobre una plataforma giratoria.

8.3 Resultados

Primeramente medimos los espectros de absorción de las muestras para estimar la concentración de donadores de cada cristal y su estado de reducción. En el caso de las muestras #1 y #2 estos espectros ya fueron presentados en el anterior capítulo. La figura 8.1 nos muestra el espectro de absorción de la muestra #3. La concentración estimada de Fe^{2+} para esta muestra es de $3.96 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

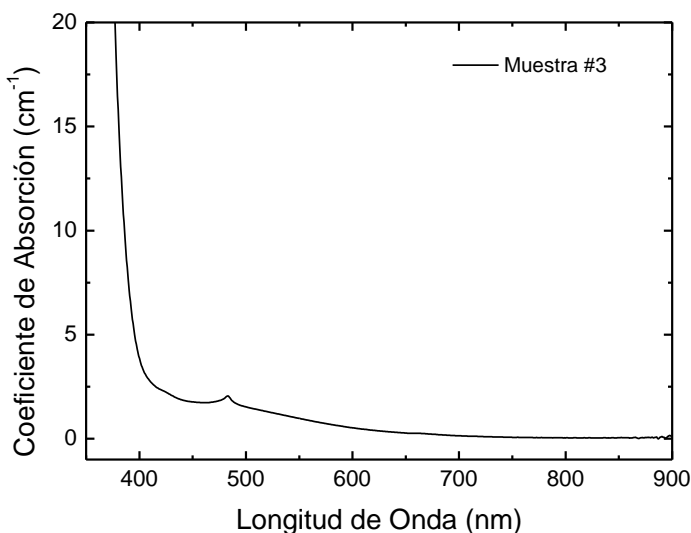


Fig. 8.1. Espectro de absorción en la región visible para la muestra #3.

Seguidamente para cada muestra grabamos un holograma y medimos su eficiencia de difracción, η_G . Después lo fijamos calentando la muestra a 150°C durante el suficiente tiempo como para que la red iónica compense completamente la red electrónica (~15 min.). Posteriormente lo revelamos y medimos la eficiencia de difracción del holograma fijado, η_F . Finalmente pasamos a investigar el efecto del campo eléctrico externo en la eficiencia de difracción revelada. Para ello, con el holograma ya fijado, aplicamos un campo eléctrico externo paralelo al eje c. Observamos que la eficiencia de difracción, η_F cambia con la amplitud E_0 del campo aplicado. Cada vez que cambiamos la amplitud del campo esperamos a que la eficiencia se estabilice bajo iluminación uniforme (revelado) para que el cristal se acomode a la nueva situación. Fuimos capaces de aplicar diferencias de potencial entre electrodos de hasta 10000 V, lo que corresponde a campos eléctricos de hasta $1.5 \cdot 10^6$ V/m, antes de que se produjese la ruptura dieléctrica del aire.

Para las muestras #1 y #2, los cambios de eficiencia de difracción al variar el campo fueron los siguientes: Con el campo eléctrico en una dirección la eficiencia aumentaba mientras que invirtiendo la polaridad esta disminuía. En la figura 8.2 se muestra el cociente entre la eficiencia de difracción final en función del campo eléctrico aplicado y la eficiencia de difracción grabada, para ambas muestras.

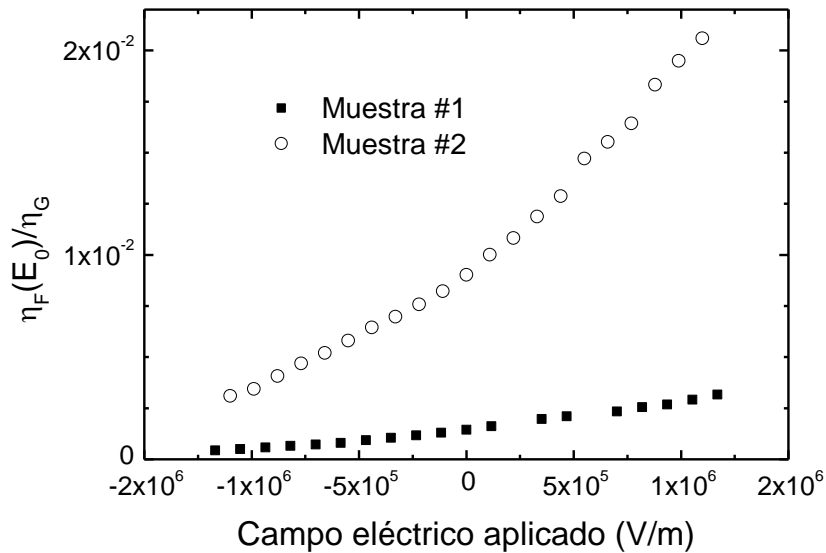


Fig. 8.2. Razón entre la eficiencia de difracción final y la eficiencia de difracción grabada respecto al campo eléctrico aplicado para las muestras de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$.

Con la muestra #3 tuvimos más problemas a la hora de determinar el valor exacto de la eficiencia una vez aplicado el campo eléctrico, por las mayores variaciones del ángulo de Bragg, lo que dio lugar a una mayor dispersión en los puntos. La dependencia respecto al campo eléctrico para esta muestra se presenta en la figura 8.3.

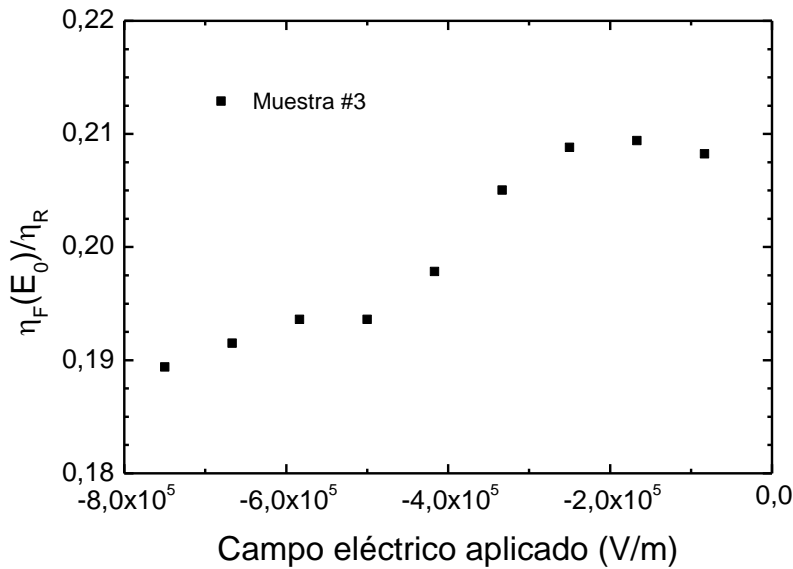


Fig. 8.3. Razón entre la eficiencia de difracción final y la eficiencia de difracción grabada respecto al campo eléctrico aplicado para la muestra de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$.

8.4 Discusión

En los resultados obtenidos observamos que con los campos eléctricos alcanzados en nuestro experimento llegamos a doblar la eficiencia de difracción en las muestras doblemente dopadas con zinc y hierro. El efecto fue mucho menor en la muestra solamente dopada con hierro. Esto puede en principio explicarse si suponemos que el campo fotovoltaico de las muestras #1 y #2 es comparable al campo aplicado, pero mucho mayor en el caso de la muestra #3. Para confirmarlo podemos hacer una estimación del campo fotovoltaico de cada muestra, a partir de los resultados experimentales y la teoría desarrollada por Sturman et al. [Sturman 1998], expuesta en el capítulo 3.

En nuestras condiciones experimentales las eficiencias de difracción medidas son relativamente pequeñas, por lo que se puede hacer la aproximación del seno por el argumento en la expresión de la eficiencia (ecuación 2.31), de forma que sus raíces cuadradas son proporcionales a la amplitud de los cambios de índice de refracción,

$\Delta n \propto \sqrt{\eta}$. Considerando que el cambio de índice es debido al efecto Pockels, su amplitud es proporcional al campo de carga espacial que lo induce. De esta forma obtenemos la fracción revelada del holograma D_R , según:

$$D_R(E_0) = \frac{E_S(E_0)}{E_H} = \frac{\eta_F^{1/2}(E_0)}{\eta_G^{1/2}} \quad (8.1)$$

donde E_S es el campo de carga espacial final revelado y E_H el campo protónico, supuesto igual al campo inicialmente grabado ya que se realizó una compensación completa durante el fijado térmico. Anteriormente ya hemos apuntado la dependencia de esta fracción revelada con un campo eléctrico externo E_0 . Esta relación es cierta sólo si la red protónica fue compensando completamente a la red electrónica durante el fijado. Nosotros nos aseguramos que fuera así en nuestro experimento. La fracción revelada en función tanto del campo eléctrico externo E_0 como de los campos internos del cristal está dada por la ecuación 3.41 [Carrascosa 1996], que reproducimos a continuación:

$$|D_r| = \left(\frac{[E_D^2 + E_Q E_D + (E'_{pv} + E_0)^2]^2 + E_Q^2 (E'_{pv} + E_0)^2}{[(E_D + E_Q)^2 + (E'_{pv} + E_0)^2]^2} \right)^{1/2}$$

Donde E_D , E_Q y E'_{pv} son los campos de difusión, de saturación y fotovoltaico efectivo respectivamente. Las definiciones de estos campos en función de los parámetros de los cristales se presentaron en las expresiones 2.18-2.20. El campo de difusión tiene un valor $E_D = 2.94 \cdot 10^5$ V/m para la frecuencia espacial de $K = 1.164 \cdot 10^7$ m⁻¹ usada en el experimento. Los otros dos campos podemos determinarlos analizando el comportamiento de la fracción revelada al aplicar el campo eléctrico externo. Nótese que el campo eléctrico aplicado siempre aparece sumado al campo fotovoltaico efectivo. Cuando esa suma se hace cero el desfase entre la red protónica y la electrónica es de π , y E_S se hace mínimo, en cuyo caso el campo eléctrico interno resultante que da lugar a esa mínima eficiencia de difracción es el correspondiente a la diferencia de amplitud entre las redes iónica y electrónica.

En la figura 8.4 se muestran los datos experimentales junto con las curvas teóricas obtenidas a partir de la ecuación 3.43 ajustadas a los valores más adecuados de los dos parámetros libres E_Q y E'_{pv} . A pesar de la dependencia casi lineal, en cuanto la situación no está cerca del mínimo de la curva teórica, el ajuste proporciona

valores muy precisos de estos parámetros. El valor de E_Q afecta directamente a la pendiente de cada rama lineal, y por su parte el valor de E'_{pv} determina la posición del mínimo de la curva.

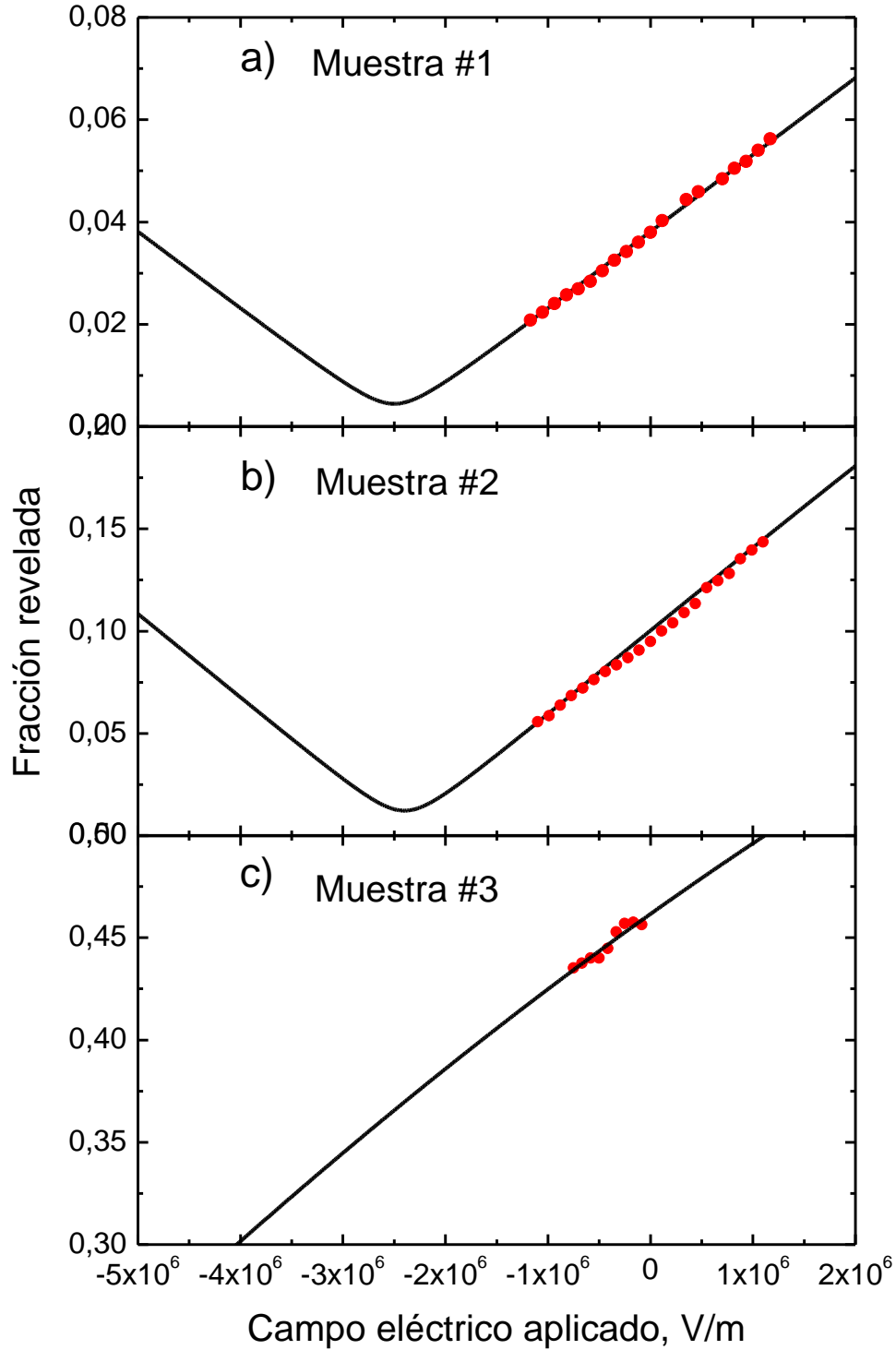


Fig. 8.4. Fracción revelada en función del campo eléctrico aplicado, para a) muestra #1; b) muestra #2; c) muestra #3. Las líneas continuas corresponden a las dependencias teóricas correspondientes a la ecuación 3.43 ajustadas en cada caso a los datos experimentales (puntos).

El ajuste nos permitió determinar tanto el campo fotovoltaico como el campo de saturación, y a partir de este el número efectivo de trampas de cada muestra. En la tabla 8.1 se presentan estos valores.

Tabla 8.1. Valores de los parámetros fotorrefractivos de los cristales, como resultados de los ajustes mostrados en la figura 8.4. En las dos últimas columnas se muestran los valores de la densidad efectiva de trampas obtenidas respectivamente a partir de: a) el valor del campo fotovoltaico; b) a partir de la absorción óptica.

| | E'_{pv} | $E_{pv} = E'_{pv} \frac{N}{N_A}$ | E_q | $N_{eff}^{(a)}$ | $N_{eff}^{(b)}$ |
|------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Muestra #1 | $2.5 \cdot 10^6$ V/m | $2.7 \cdot 10^6$ V/m | $6.57 \cdot 10^7$ V/m | $1.14 \cdot 10^{24}$ m ⁻³ | $1.21 \cdot 10^{24}$ m ⁻³ |
| Muestra #2 | $2.4 \cdot 10^6$ V/m | $2.5 \cdot 10^6$ V/m | $2.37 \cdot 10^7$ V/m | $4.1 \cdot 10^{23}$ m ⁻³ | $4.0 \cdot 10^{23}$ m ⁻³ |
| Muestra #3 | $1.02 \cdot 10^7$ V/m | $1.04 \cdot 10^7$ V/m | $1.93 \cdot 10^7$ V/m | $3.73 \cdot 10^{23}$ m ⁻³ | $3.87 \cdot 10^{23}$ m ⁻³ |

Con este análisis hemos obtenido uno de los parámetros fotorrefractivos más importantes en niobato de litio, el campo fotovoltaico. Puede observarse en la tabla 8.1 que los valores de este campo resultaron 5 veces inferiores para los cristales doblemente dopados con Fe y Mg respecto al cristal dopado solamente con Fe.

El efecto fotovoltaico es una propiedad que depende a la vez de la naturaleza del cristal y del tipo de impurezas o centros fotorrefractivos involucrados. En la bibliografía se encuentran valores del campo fotovoltaico obtenidos por varios métodos distintos, para distintas condiciones de estequiometría del cristal, y de tipo y concentración de impurezas. Debido a esta diversidad de condiciones la comparación resulta difícil. Es más, el campo fotovoltaico depende de la concentración de donadores y aceptores (estado de reducción del cristal), y también de la presencia de otras impurezas, como el magnesio, que alteran la movilidad de los portadores de carga en el cristal. Sommerfeldt y colaboradores [Sommerfeldt 1988] estudiaron la dependencia de la densidad de corriente fotovoltaica y la fotoconductividad con el estado de reducción de la impureza fotorrefractiva en muestras de LiNbO₃:Fe y LiNbO₃:Mg:Fe. El efecto fotovoltaico puede expresarse como $E_{pv} = \frac{\beta}{(\sigma_{ph}/I)}$ donde

β es la constante fotovoltaica y σ_{ph} la fotoconductividad del cristal. La constante

fotovoltaica se define como el factor de proporcionalidad entre la densidad de corriente fotovoltaica en cortocircuito y la intensidad de la luz empleada para producirla, $j_{pv} = \beta I$. Este factor también depende de la energía de los fotones de la luz [Sommerfeldt 1988], y no solo de su intensidad. También es proporcional a la concentración de donadores, $[Fe^{2+}]$ o N_D . Por otra parte la conductividad específica σ_{ph} / I es proporcional a la relación entre donadores y aceptores N_D / N_A . Los valores del campo fotovoltaico obtenidos por Sommerfeldt y colaboradores para los cristales dopados con magnesio siguen una dependencia $E_{pv} \approx (2 \cdot 10^{-19} \text{ Vm}^2) \times N_A$ para luz de 488 nm. Siguiendo estas consideraciones, con la concentración de aceptores estimada en nuestras muestras podríamos esperar campos fotovoltaicos de aproximadamente $3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ para la muestra #1 y $2.3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ para la muestra #2. Estos valores son bastante similares a los que hemos obtenido, como puede verse en la tabla 8.1. En el trabajo de Sommerfeldt y colaboradores, el campo fotovoltaico para un cristal congruente dopado sólo con hierro presenta una dependencia $E_{pv} \approx (6.5 \cdot 10^{-19} \text{ Vm}^2) \times N_A$ para luz de 514.5 nm. Usando el valor estimado de aceptores para nuestra muestra obtenemos con esta expresión un campo fotovoltaico estimado de $1.13 \cdot 10^7 \text{ V/m}$, que es un valor también bastante similar al que hemos determinado experimentalmente.

Igualmente otros autores han medido campos fotovoltaicos en muestras de $LiNbO_3:Fe$, y los resultados son consistentes con los nuestros. Cook [Cook 2001] da un valor de $1.4 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ a partir de los cambios en la absorción óptica del cristal al usar un campo eléctrico externo. Calamiotou [Calamiotou 2007] obtiene un valor de $1.3 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ usando difracción de área inducida por radiación sincrotrón. Podemos justificar que los valores de este campo en cristales dopados solamente con hierro sean mayores que los encontrados en cristales también dopados con impurezas inhibidoras es debido a la menor fotoconductividad de los dopados sólo con hierro.

Los valores del número efectivo de trampas resultantes del ajuste son muy similares a los valores derivados de la absorción óptica. Esto indica que el valor de la sección eficaz de absorción del hierro para cristales dopados con hierro es válido también para cristales doblemente dopados con hierro y zinc.

8.5 Conclusiones

El estudio del efecto de un campo eléctrico externo en la eficiencia de difracción nos ha permitido obtener valores del campo fotovoltaico y del número efectivo de trampas en nuestras muestras de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ y $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$. Con la aplicación de un campo eléctrico intenso se consiguió doblar la eficiencia de difracción en los cristales doblemente dopados. El efecto es mucho menor en los dopados sólo con Fe debido a su mayor valor de campo fotovoltaico.

Los valores del campo fotovoltaico fueron similares a los reportados por Sommerfeldt et al. [Sommerfeldt 1988] y a los de otros autores. El número efectivo de trampas es muy cercano al determinado mediante absorción óptica. Esto parece indicar que los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} actúan en el efecto fotorrefractivo de manera similar, haya o no impureza de zinc. La disminución de la eficiencia de difracción está relacionada con un aumento en la fotoconductividad del material debido a la impureza de zinc. Como consecuencia de la mayor fotoconductividad el campo fotovoltaico es más pequeño para muestras dopadas con hierro y zinc respecto a las dopadas exclusivamente con hierro.

**9. GRABADO DE HOLOGRAMAS
ESTABILIZADO MEDIANTE UN SISTEMA
DIGITAL DE CONTROL PID**

9. Grabado de hologramas estabilizado mediante un sistema digital de control PID

9.1 Introducción

En la producción de dispositivos para aplicaciones prácticas formados por dispositivos holográficos es muy importante conseguir que estos tengan alta eficiencia de difracción y reproducibilidad. Por ello hemos dedicado una buena parte del trabajo de esta tesis a conseguir la producción de hologramas de alta eficiencia de difracción con características reproducibles. Los resultados de este esfuerzo se muestran en el presente capítulo. Primeramente hemos desarrollado un sistema digital de grabado autoestabilizado. A continuación describiremos este sistema en detalle, para pasar después su aplicación a nuestros objetivos. Hemos aplicado este sistema al registro y fijado de hologramas tanto en geometría de reflexión como en geometría de transmisión. Analizaremos diferentes estrategias de grabado y fijado para ver sus ventajas y desventajas. En geometría de reflexión produciremos un filtro interferencial de banda estrecha y compararemos sus características con las de otro filtro grabado previamente sin sistema de estabilización en el mismo cristal [Muller 1994].

El niobato de litio cristalino es un material muy adecuado para fabricar dispositivos holográficos por su alta eficiencia de difracción cuando se dopa con hierro, y por la posibilidad de fijar los hologramas y hacerlos cuasipermanentes [Gunter 1988]. Cuando nosotros abordamos este trabajo el problema de la reproducibilidad de los resultados todavía no estaba satisfactoriamente resuelto. Es bien conocido que los sistemas ópticos de registro holográfico con láseres continuos son muy sensibles a perturbaciones producidas en el ambiente, como vibraciones o fluctuaciones del aire. Para evitar este problema puede implementarse un sistema de grabado autoestabilizado [dos Santos 1988] que utiliza la interferencia entre la parte transmitida de uno de los haces de grabado y la difractada del otro, tal como se expuso en el capítulo 4. El sistema que nosotros hemos construido tiene la particularidad de contar con un control digital, lo que le dota de una gran flexibilidad para adaptar los parámetros de control a las características particulares de cada muestra, así como a las características de la geometría del proceso de grabado elegido.

9.2 Condiciones experimentales

El montaje experimental fue descrito en detalle en la sección 5.4.3. Aquí simplemente indicamos cómo funciona el bucle de control, y detallamos de forma precisa las condiciones de los experimentos. Para grabar hologramas con un sistema de estabilización activa usamos una configuración de dos haces (Fig. 5.2 y 5.3 para geometrías de transmisión y reflexión respectivamente). Uno de los haces de luz se modula en fase mediante un espejo montado en un actuador piezoeléctrico. Este actuador piezoeléctrico es gobernado por un oscilador que proporciona tanto una señal sinusoidal de relativamente alta frecuencia, como una señal continua que produce cambios en la posición media de la oscilación. Un fotodiodo detecta la señal resultante de uno de los haces tras la muestra. Esta señal es enviada a un amplificador lock-in de doble canal, que separa los dos primeros armónicos de la frecuencia de oscilación. Las amplitudes de ambas señales, convertidas a datos digitales, se llevan a un ordenador que las procesa, tomándolas como componentes en una señal de error para ser utilizada en un algoritmo PID de control. La señal digital de corrección generada por el algoritmo de control se envía al oscilador digital para corregir la posición media del espejo.

La frecuencia utilizada en todos los casos para el movimiento oscilatorio del espejo de control fue de $\Omega/2\pi = 1000 \text{ Hz}$. En todos los casos se fijó la duración completa de cada ciclo de control en un segundo. Es decir, cada segundo se realizaba una corrección a la posición media del espejo.

a) Geometría de reflexión: En el caso de geometría de reflexión el ángulo de los haces fue de 160° . La muestra se dispuso simétricamente respecto a ellos, de forma que el ángulo de incidencia de los haces respecto a la normal a la muestra era de 10° . La intensidad de cada uno de los haces era de $I_s^0 \approx I_R^0 \approx 10 \text{ mW/cm}^2$. Para este experimento se utilizó una muestra de niobato de litio congruente, monodominio, dopada con un 0.1 mol% de hierro. La concentración de hierro que se estima que se ha incorporado al cristal es de $[\text{Fe}] = 1.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La muestra consiste en un disco de $\sim 2 \text{ cm}$ de diámetro y 2.05 mm de espesor. El eje c del cristal es perpendicular a las caras planas del disco. Mediante la medida de la absorción óptica en el visible y el infrarrojo se ha estimado que la concentración de donadores es $[\text{Fe}^{2+}] = 3.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y la de hidrógeno es $[\text{H}^+] = 1.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Este es el mismo cristal usado inicialmente por Muller como filtro [Muller 1994]. Puesto que en este caso el cristal tiene el eje c perpendicular a las superficies ópticas, se usan electrodos transparentes de AZO

(óxido de zinc dopado con aluminio), que son cortocircuitados externamente para evitar la acumulación de cargas en las superficies del cristal.

En este experimento no se pudo medir la eficiencia de difracción de la forma usual, mediante la detección del haz difractado. Esto fue debido a la superposición entre el haz de entrada y el difractado. Por ello preferimos determinarlo a partir del haz transmitido por la muestra. Para ello comparamos el menor valor del haz transmitido, que corresponde a situación de difracción Bragg, con el valor del mismo haz cuando el ángulo de incidencia era lo suficientemente alejado del ángulo de Bragg para no ser difractado. Es una técnica similar a la usada para medir la eficiencia de difracción de los filtros construidos en guías superficiales [Hukriede 1998], pero variando el ángulo en vez de la longitud de onda.

b) Geometría de transmisión: En el caso de geometría de transmisión el semiángulo entre los haces fue de $\theta=16.7^\circ$. Sus intensidades fueron de $I_S^0 \approx I_R^0 \approx 10 \text{ mW} / \text{cm}^2$. El cristal usado en esta geometría es también una muestra de niobato de litio congruente monodominio, dopada con un 0.1 mol% de hierro. La concentración de hierro incorporado al cristal se ha estimado de $[\text{Fe}]=1.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La muestra tiene unas dimensiones de 15 mm de longitud, 12 mm de anchura y 1.5 mm de espesor, con el eje c paralelo a la cara más grande. Mediante la medida de la absorción óptica en visible y en infrarrojo se estimó que la concentración de donadores era $[\text{Fe}^{2+}]=3.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, y la de hidrógeno $[\text{H}^+]=1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Como es habitual, se usó pintura de plata en las caras laterales para evitar la acumulación de cargas en los extremos del cristal. Para determinar la eficiencia de difracción se aplicó el método usual de medir las intensidades de los haces transmitido y difractado después del cristal y dividir la intensidad del haz difractado entre la suma, tal como viene descrito en la primera igualdad de la ecuación 2.26.

Además de la muestra antes descrita, en la geometría de transmisión también hemos realizado medidas con la muestra #2 de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$ usada en los experimentos descritos en los capítulos 7 y 8. Con ello hemos querido obtener algunas medidas adicionales en un intento de mejorar la eficiencia de difracción respecto a la obtenida en el grabado sin estabilización activa con este cristal.

9.3 Consideraciones teóricas

La teoría que usamos en el grabado fue expuesta en el capítulo 4, aunque ahora incidiremos sobre algunos detalles importantes. Para el control del grabado uno de los haces es modulado en fase con una frecuencia angular Ω . Una vez atravesado el cristal, el haz de luz resultante será la superposición de uno de los haces transmitido a través del cristal y de la parte difractada del otro haz de registro. Puesto que uno de ellos está modulado en fase, esto dará lugar a una modulación de intensidad como indicaba la ecuación 4.12. Esta señal modulada se puede desarrollar en términos armónicos. El primer y segundo armónico se explicitan en las ecuaciones 4.16 y 4.17 y son:

$$I_S^\Omega = -4J_1(\psi_d)\sqrt{\eta(1-\eta)}\sqrt{I_S^0 I_R^0} \sin\varphi$$

$$I_S^{2\Omega} = 4J_2(\psi_d)\sqrt{\eta(1-\eta)}\sqrt{I_S^0 I_R^0} \cos\varphi$$

En nuestros experimentos comenzamos a usar inicialmente el segundo armónico como señal de control por las razones dadas al final de la sección 4.3.1. No obstante esto produce un movimiento de las franjas del holograma, como se explica en la sección 4.3.2. Esto es esencialmente debido a que estamos forzando al sistema a mantener un desfase entre las franjas de luz y las franjas de índice de refracción de $\varphi = 0$ ó bien $\varphi = \pi$, independientemente de las características del cristal. Para evitar el desplazamiento continuo de franjas deberíamos, alternativamente, poder fijar nuestro control en un valor de φ intermedio respecto a los que impone el control cuando usamos como señal de error cualquiera de los dos armónicos $(0, \pi/2, \pi, 3\pi/2)$. Con ese valor intermedio podríamos controlar la velocidad de desplazamiento de las franjas del holograma. Esto resulta posible si usamos una señal V de error para el control que sea una combinación lineal de ambos armónicos:

$$V = AI_S^\Omega + BI_S^{2\Omega} = 4\sqrt{\eta(1-\eta)}\sqrt{I_S^0 I_R^0} (-AJ_1(\psi_d)\sin\varphi + BJ_2(\psi_d)\cos\varphi) \quad (9.1)$$

Tomando como valores para las constantes $A = -J_2(\psi_d)\cos\theta_s$ y $B = J_1(\psi_d)\sin\theta_s$, donde θ_s es una fase arbitraria que determina el peso relativo de las constantes, obtenemos:

$$V = 4J_1(\psi_d)J_2(\psi_d)\sqrt{\eta(1-\eta)}\sqrt{I_S^0 I_R^0} (\cos\theta_s \sin\varphi - \sin\theta_s \cos\varphi) \quad (9.2)$$

donde podemos usar la identidad trigonométrica de la suma de dos ángulos para simplificar la ecuación a:

$$V = AI_s^\Omega + BI_s^{2\Omega} = 4J_1(\psi_d)J_2(\psi_d)\sqrt{\eta(1-\eta)}\sqrt{I_s^0 I_R^0} \sin(\varphi - \theta_s) \quad (9.3)$$

Dado que V es proporcional a $\sin(\varphi - \theta_s)$, si se usa este parámetro como señal de error, haciendo que el sistema tienda a tener $V=0$, entonces $(\varphi - \theta_s) = 0 \rightarrow \varphi = \theta_s$. Esto implica que se puede forzar φ al valor θ_s que se elija, simplemente seleccionando adecuadamente los valores de las constantes A y B .

En nuestro sistema experimental es sencillo implementar este cambio para usar una combinación lineal de ambos armónicos como señal de error. Basta con solicitar al doble lock-in los valores de amplitud de ambos armónicos, y realizar los cambios pertinentes en el programa de control. Ahora debemos introducir como parámetro el valor del desfase θ_s que deseemos en cada caso. De esta forma podemos ajustar este valor para que las franjas se mantengan estacionarias durante el proceso de grabado.

Una vez que hemos registrado cada red holográfica, medimos la dependencia angular de la intensidad del haz difractado y/o transmitido para determinar la eficiencia máxima y las características de la red grabada. Con estos resultados comparamos la dependencia angular de la eficiencia de difracción con la que predice la teoría de Kogelnik [Kogelnik 1969] para redes de difracción holográficas de volumen.

En geometría de transmisión, la eficiencia de difracción para una muestra de espesor d viene dada por la expresión 2.35, que recordamos a continuación:

$$\eta = \frac{\kappa^2}{\kappa^2 + \zeta^2} \sin^2 \left(d \sqrt{\kappa^2 + \zeta^2} \right)$$

donde $\kappa = (\pi n \Delta n) / [\lambda (n^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}]$ es el parámetro de acoplamiento para una modulación del índice de refracción Δn y un ángulo de incidencia Bragg del haz de lectura fuera de la muestra θ_0 . Aquí n es el índice de refracción del cristal para la longitud de onda y polarización de la luz de dicho haz. Por otra parte ζ es el llamado parámetro Off-Bragg, que puede expresarse en términos del ángulo de separación $\Delta\theta$ del haz de lectura respecto del ángulo de Bragg según la expresión $\zeta = \pi \Delta\theta \sin(2\theta_0) / \lambda (n^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}$.

En geometría de reflexión la expresión de la eficiencia de difracción viene dada por la ecuación 2.36:

$$\eta = \frac{\text{sh}^2 \left\{ \left[(\kappa d)^2 + \xi^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}}{\text{sh}^2 \left\{ \left[(\kappa d)^2 + \xi^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} + [1 - \xi^2 / (\kappa d)^2]}$$

En este caso el parámetro Off-Bragg se expresa en términos del ángulo de incidencia Off-Bragg $\Delta\theta$ y el ángulo Bragg del haz de lectura fuera de la muestra θ_0 , según la expresión $\xi = [(2\pi nd)/\lambda] \times [(\sin \theta_0 \cos \theta_0)/(n^2 - \sin^2 \theta_0)] \times \Delta\theta$, mientras κ tiene la misma forma que para la otra geometría.

Las variaciones de la dependencia angular de la eficiencia de difracción con la amplitud del cambio de índice Δn se mostraron en la Fig. 2.9, para ambas geometrías.

9.4 Resultados

Nuestro interés es obtener hologramas estables, útiles para diversas aplicaciones, y por tanto vamos a realizar el fijado térmico de las redes holográficas registradas. En ambas geometrías hemos realizado alternativamente tres estrategias diferentes de fijado: el fijado secuencial, el fijado simultáneo y el fijado doble. De los dos primeros ya hemos hablado en capítulos anteriores, en particular en el tercero. El fijado doble es un procedimiento de fijado en dos pasos. Primero se graba un holograma a temperatura ambiente y se fija secuencialmente hasta que quede casi compensado, de forma que el campo de carga espacial final sea prácticamente nulo. En el segundo paso, sin proceder al revelado se graba un segundo holograma, también a temperatura ambiente, y se procede de nuevo al fijado. Finalmente se realiza el revelado óptico del cristal. Si conseguimos que en el grabado del segundo holograma las franjas estén en fase con las del primero, ambos hologramas superpuestos darán lugar a una red de cambio de índice de refracción cuya amplitud será prácticamente el doble de la de un único holograma fijado.

9.4.1 Geometría de reflexión

Primeramente, en esta geometría procedimos a grabar hologramas a temperatura ambiente usando el 2º armónico como señal de control. La figura 9.1 nos muestra la evolución de la intensidad de ambos armónicos frente al tiempo. El primer armónico sigue la evolución temporal esperada de la ecuación 4.16. Este armónico crece al aumentar la eficiencia de difracción hasta llegar a un valor máximo para

$\eta = 0.5$. Después decrece mientras la eficiencia de difracción aumenta en el rango $0.5 < \eta < 1$. Se observa que el armónico se estabiliza antes de llegar a cero, valor predicho para eficiencia $\eta = 1$. A partir de la ecuación 4.16 calculamos una eficiencia de difracción final de $\eta = 0.94$. También observamos que la señal del segundo armónico se mantiene en valores muy próximos a cero, indicando el correcto funcionamiento del proceso de control.

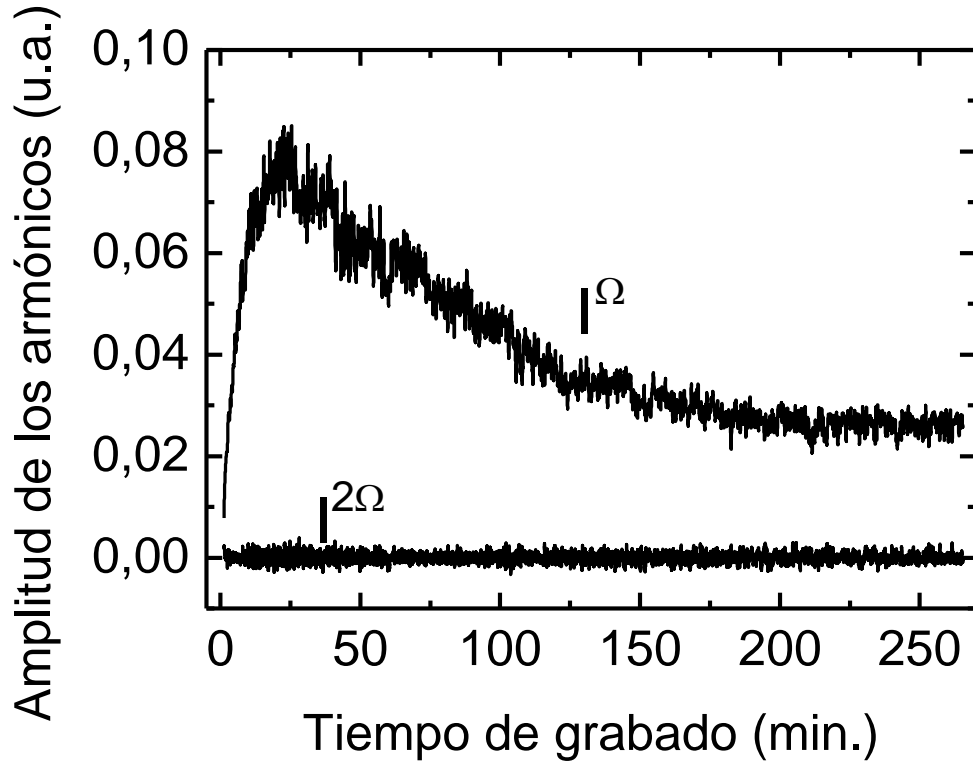


Fig. 9.1. Evolución temporal de las señales del primer (I^Ω) y segundo armónico ($I^{2\Omega}$) durante un grabado estabilizado a temperatura ambiente en geometría de reflexión. El segundo armónico fue usado como señal de error. La señal del segundo armónico está aumentada siete veces.

Para este holograma hemos medido la dependencia angular de la intensidad transmitida $I_T(\theta)$ de un haz de lectura alrededor del ángulo de Bragg. En la figura 9.2 se representa la relación $[I_0 - I_T(\theta)]/I_0$ en función del ángulo Off-Bragg. Aquí I_0 es la intensidad transmitida en un ángulo cercano al de Bragg pero lo suficientemente alejado como para que no haya difracción. De esta forma la curva puede considerarse como la dependencia angular de la eficiencia de difracción, como se deduce de la segunda igualdad de la ecuación 2.26. En esta figura también presentamos en línea de trazos la dependencia angular teórica de la eficiencia de difracción ajustada a los datos experimentales a partir de la ecuación 2.36.

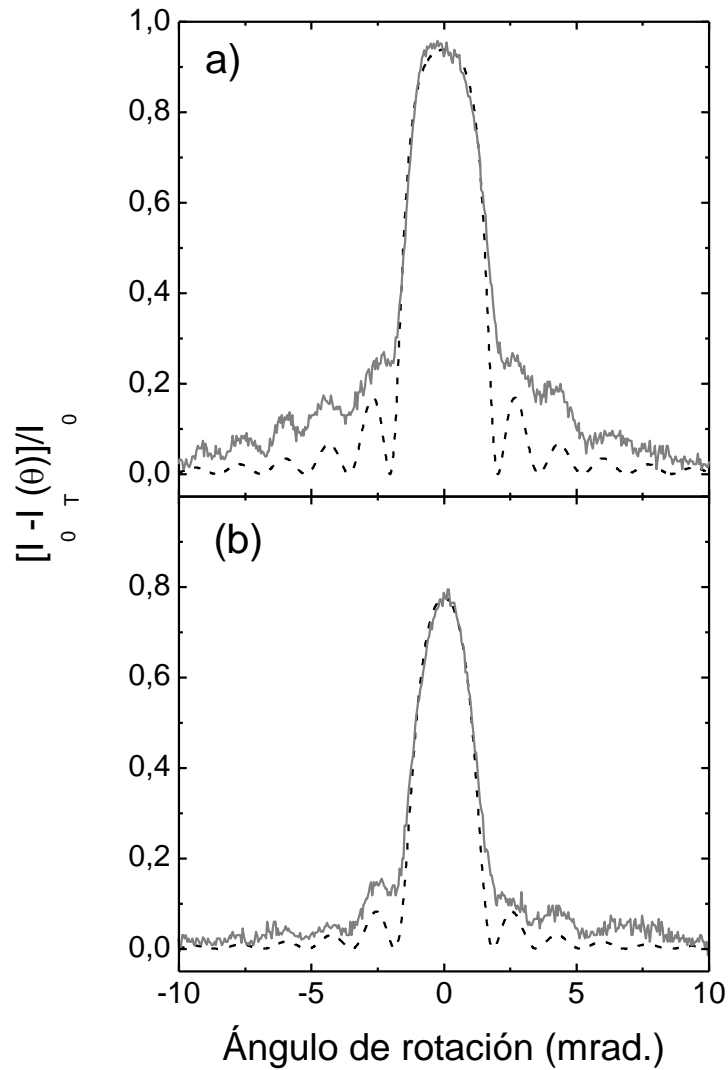


Fig. 9.2. a) La línea sólida gris es la variación angular de $[I_0 - I_T(\theta)]/I_0 \approx \eta$ medida alrededor del ángulo de Bragg. La línea negra discontinua es la dependencia teórica de la eficiencia de difracción η dada por la ecuación 2.36 a partir del valor del pico de eficiencia en el ángulo de Bragg de la figura 9.1. b) lo mismo que a) tras el fijado y revelado del holograma.

La figura 9.2a presenta la dependencia angular de la eficiencia de difracción tras el grabado. El cambio de índice de refracción alcanzado fue de $\Delta n_{\max} = 1.65 \times 10^{-4}$. Por su parte la figura 9.2b muestra la dependencia angular de la eficiencia de difracción tras el subsiguiente fijado del holograma a 135° C en oscuridad, y su revelado con iluminación homogénea. La eficiencia de difracción se redujo a $\eta = 0.78$, que corresponde a un cambio de índice de refracción de $\Delta n_{\max} = 1.1 \times 10^{-4}$.

Durante el proceso de grabado de este holograma también se registró la posición media del espejo oscilante en cada momento. El análisis de esta señal nos indica que el espejo se desplazaba continuamente durante el grabado, como se muestra en la figura 9.3. La velocidad de las franjas se estimó en $v_f = 0.83 \text{ nm/s}$, lo que corresponde a una velocidad de fase de $Kv_f = 2.8 \text{ rad/min}$.

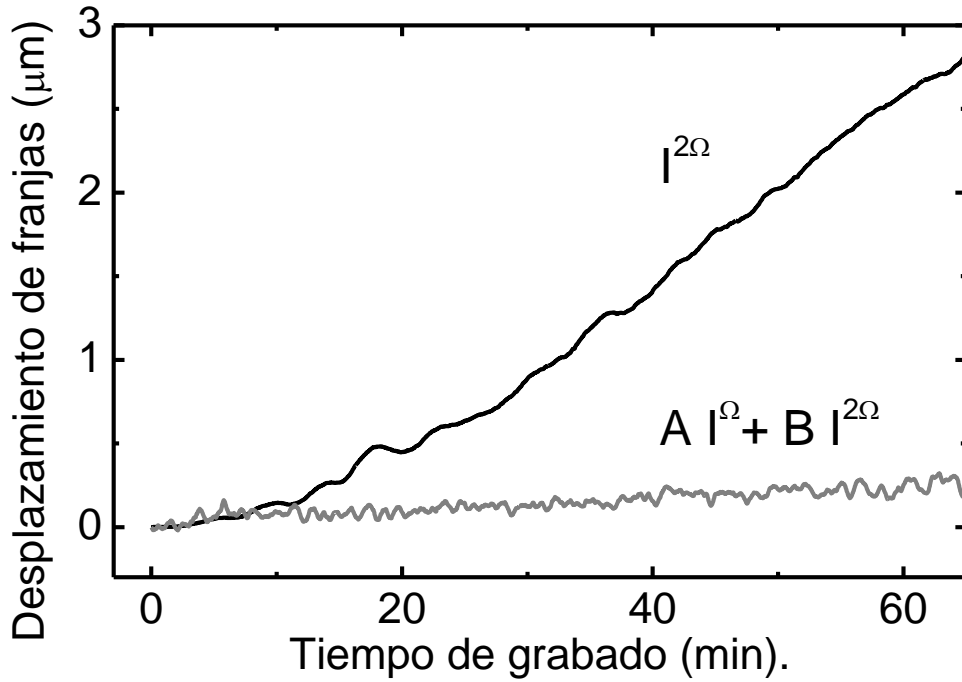


Fig. 9.3. Gráfica de la evolución del desplazamiento medio de las franjas de interferencia durante el grabado estabilizado de los hologramas, obtenida a partir de la señal de offset enviada al piezoeléctrico para desplazar el espejo. La línea negra corresponde al desplazamiento usando el segundo armónico como señal de control. La línea gris corresponde al desplazamiento usando una combinación de ambos armónicos como señal de control.

En un segundo holograma (después de borrar térmica y ópticamente el primero) procedimos a modificar esta velocidad por el procedimiento antes expuesto. Usando el valor de θ_s adecuado se consiguió reducir la velocidad hasta parar prácticamente las franjas como también se muestra en la figura 9.3. Llegamos a reducir su velocidad hasta aproximadamente $v_f = 0.04 \text{ nm/s}$ que corresponde a una velocidad de fase de $Kv_f = 0.13 \text{ rad/min}$. En este caso de grabado con franjas estacionarias obtuvimos una eficiencia de difracción final grabada de $\eta = 0.95$ que corresponde a un cambio de índice de refracción de $\Delta n = 1.75 \times 10^{-4}$. Tras su fijado y revelado obtuvimos un valor para la eficiencia de difracción de $\eta = 0.89$ correspondiente a un cambio de índice de refracción de $\Delta n = 1.4 \times 10^{-4}$. Las

dependencias angulares de la eficiencia de difracción antes y después del fijado se muestran en las figuras 9.4a y 9.4b respectivamente.

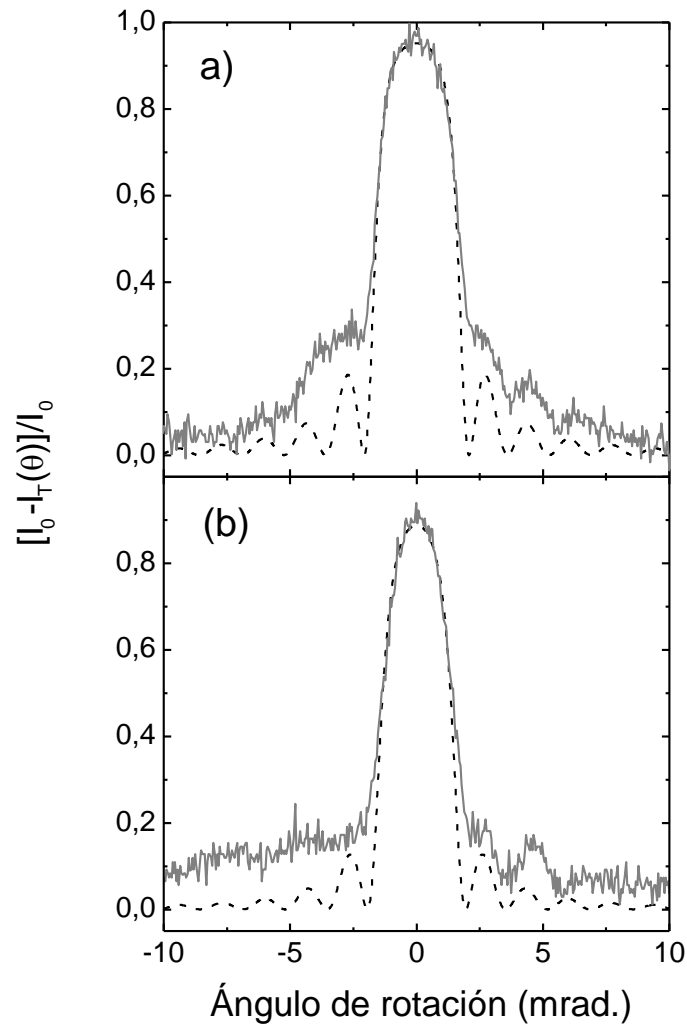


Fig. 9.4. a) La línea sólida gris es la variación angular de $[I_0 - I_T(\theta)]/I_0 \approx \eta$ medida alrededor del ángulo de Bragg, para un holograma grabado usando nuestro sistema de control para tener franjas estacionarias. La línea negra discontinua es la dependencia teórica de la eficiencia de difracción η dada por la ecuación 2.36. b) el mismo holograma que a) tras su fijado y revelado.

Como alternativa al anterior procedimiento, y con la intención de obtener la máxima eficiencia de difracción posible, hemos aplicado nuestro sistema de control al fijado simultáneo de hologramas. Mientras que en un fijado secuencial el cambio de índice de refracción que se puede lograr está limitado por el campo de carga espacial, en el fijado simultáneo esta limitación desaparece, al apantallarse la red electrónica por la red iónica. Por otra parte, en el grabado estabilizado también existe un límite de registro, dado por el instante en el que la eficiencia de difracción llega a 1. En el fijado simultáneo, debido a la compensación casi simultánea de la red electrónica con la red

iónica, la eficiencia de difracción se mantiene siempre en valores relativamente bajos, de forma que esta situación nunca llega a suceder. En la figura 9.5 se muestra la evolución temporal de los armónicos de la señal de control para un fijado simultáneo, en el que se ha usado el segundo armónico como señal de error. Como puede observarse, el primer armónico comienza aumentando pero pronto se estabiliza en un valor relativamente pequeño, indicando una eficiencia de difracción baja y constante durante el proceso. Esta difracción constante proviene de la diferencia entre la amplitud de la red de carga electrónica que se está creando y la red de carga iónica que está apantallándola.

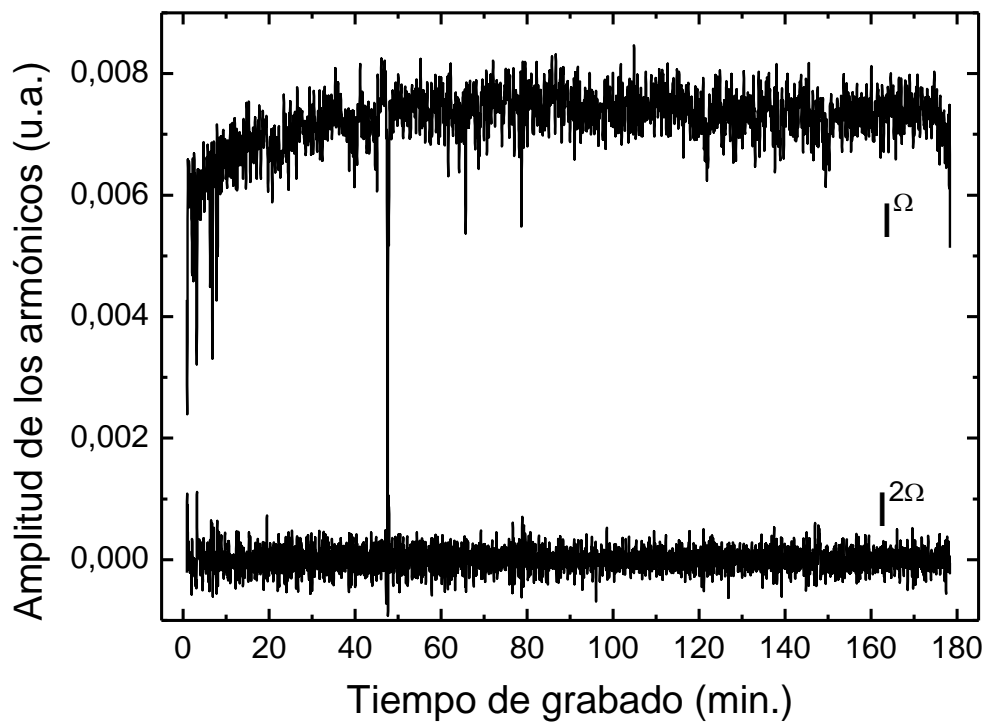


Fig. 9.5. Evolución temporal de las señales del primer (I^{Ω}) y segundo armónico ($I^{2\Omega}$) durante un fijado simultáneo en geometría de reflexión. El segundo armónico fue usado como señal de error. La señal del segundo armónico está aumentada siete veces.

Realizamos varios fijados simultáneos en un rango de temperaturas entre 100 y 150 °C. Observamos que cuanto mayor era la temperatura menor era la señal de control. Lógicamente, esto es debido a que cuanto mayor es la temperatura, los protones son más móviles y apantallan más rápidamente a la red electrónica. Nótese que en el fijado simultáneo no es posible monitorizar la profundidad de la red de cambio de índice que se está produciendo. Por ello, para asegurarnos el máximo cambio de índice posible por este método, mantuvimos el registro controlado durante largo tiempo, en un rango que va desde 3 a 8 horas. Sorprendentemente no

observamos variaciones significativas en la eficiencia final fijada, que fue de $\eta \approx 0.74$, incluso menor que la obtenida con el proceso secuencial.

En estos procesos simultáneos los datos del movimiento del espejo de control indicaron que las franjas se movían a una velocidad de $v_f = 0.85 \text{ nm/s}$. Nos preguntamos si este desplazamiento podía ser la causa de tan baja eficiencia de difracción. Podría ocurrir que el movimiento de las franjas fuese demasiado rápido para que los protones pudieran seguirlas incluso a las temperaturas más altas. Por ello realizamos el registro con nuestro método para mantener las franjas estacionarias. Obtuvimos una eficiencia final fijada un poco más alta, de $\eta = 0.84$.

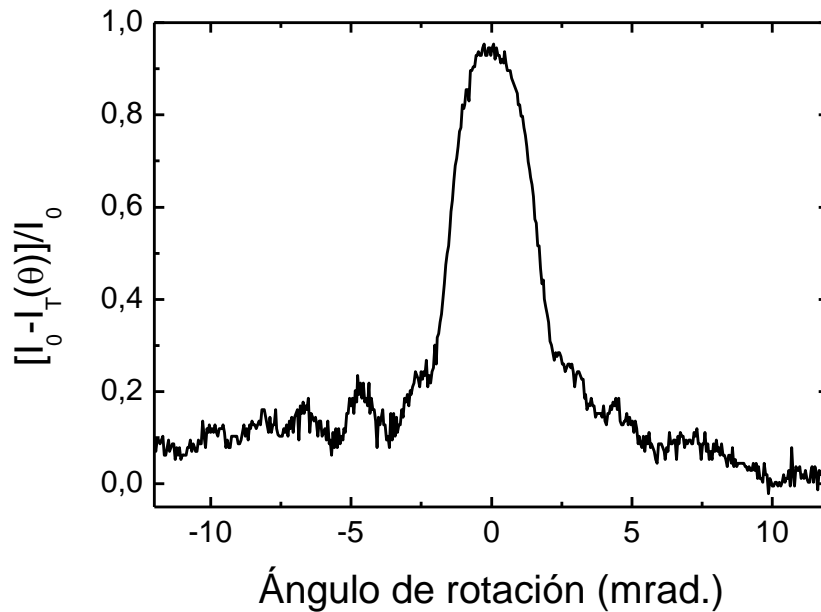


Fig. 9.6. Variación angular de la señal $[I_0 - I_T(\theta)]/I_0 \approx \eta$ medida alrededor del ángulo de Bragg, tras un doble fijado con franjas estabilizadas, seguido de un único revelado.

Una segunda alternativa para aumentar la eficiencia de difracción final consistió en el fijado doble. Primeramente realizamos este experimento usando el segundo armónico como señal de control. Desafortunadamente el resultado al final del proceso doble fue muy parecido al secuencial con un solo grabado. Es posible atribuir este resultado al hecho de que las franjas de interferencia se desplazaban durante el grabado. En un segundo experimento realizamos los registros con franjas estacionarias. La dependencia angular de la eficiencia de difracción para este experimento se muestra en la figura 9.6. El resultado fue muy positivo, con una eficiencia de difracción final fijada de $\eta = 93\%$. Casi la misma eficiencia obtenida

durante el grabado (sin fijar) con esta muestra, y mayor que con cualquier otro de los métodos ensayados.

9.4.2. Geometría de transmisión

En geometría de transmisión se realizaron pruebas siguiendo las mismas estrategias ensayadas en geometría de reflexión. La primera de ellas consistió en el grabado secuencial usando como señal de error el segundo armónico de la señal detectada. En la figura 9.7 se muestra la evolución temporal de los armónicos durante el grabado a temperatura ambiente. La primera diferencia respecto a la misma experiencia en geometría de reflexión es que en este caso la señal del primer armónico evoluciona hasta llegar a cero después de pasar por un máximo, lo que indica que al final llegamos a una eficiencia de difracción de $\eta = 1$. Otra diferencia es que en esta geometría se observa menor ruido en la señal.

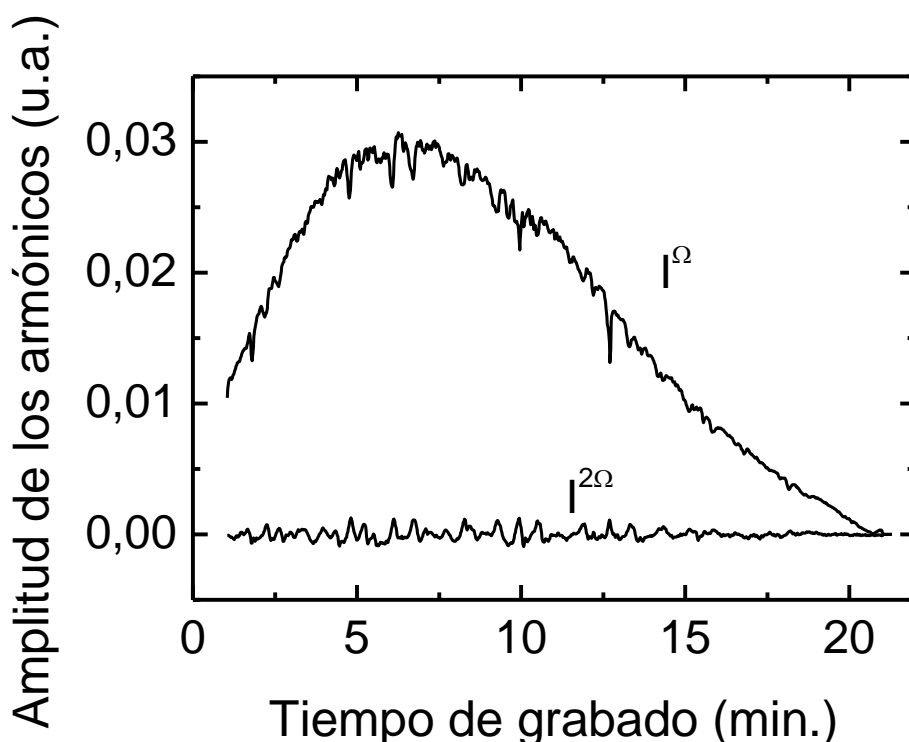


Fig. 9.7. Evolución temporal de las señales del primer armónico (I^Ω) y segundo armónico ($I^{2\Omega}$) durante un grabado estabilizado a temperatura ambiente en geometría de transmisión. La señal del segundo armónico está aumentada 7 veces.

El desplazamiento medio del espejo frente al tiempo se muestra en la figura 9.8. La velocidad de las franjas usando el segundo armónico se estimó en $v_f = 0.23$ nm/s que corresponde a una velocidad de fase de $Kv_f = 0.1$ rad/min. Con

la combinación de ambos armónicos llegamos a reducirla a $v_f = 0.018 \text{ nm/s}$, que corresponde a una velocidad de fase de $Kv_f = 0.008 \text{ rad/min}$.

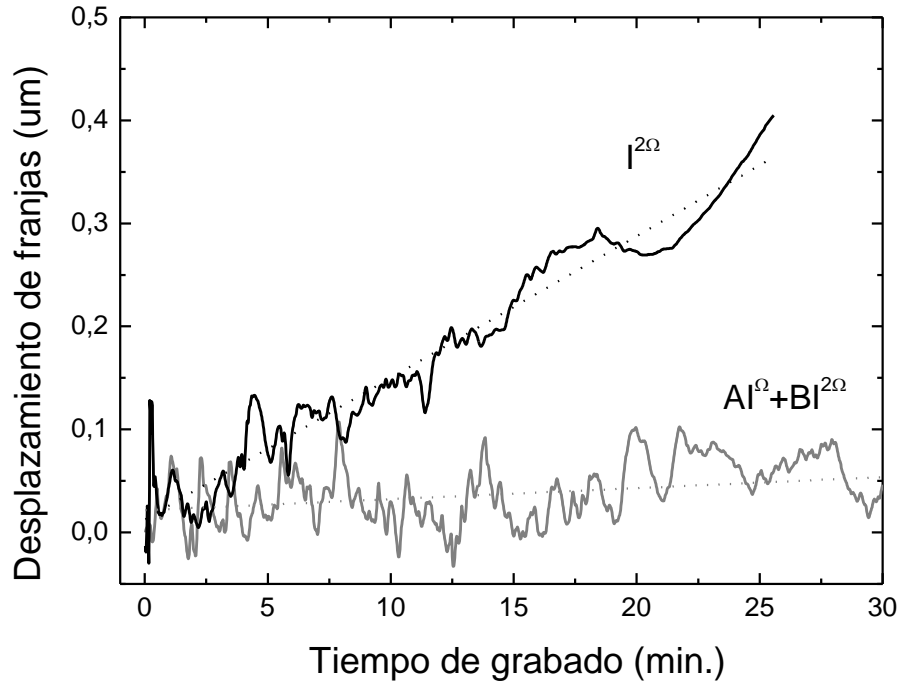


Fig. 9.8. Evolución del desplazamiento medio de las franjas durante el grabado estabilizado de los hologramas. La línea negra corresponde al desplazamiento usando el segundo armónico como señal de control. La línea gris corresponde al desplazamiento usando una combinación de ambos armónicos como señal de control. Las rectas discontinuas corresponden a sendos ajustes lineales de las señales.

Una de las características de la geometría de transmisión es que se puede elegir grabar y leer los hologramas tanto con polarización ordinaria como con polarización extraordinaria. Dado que el coeficiente electroóptico para polarización ordinaria es aproximadamente tres veces inferior al de la polarización extraordinaria (ver tabla 1.2), para la misma modulación de campo de carga espacial la eficiencia de difracción que se obtiene para polarización ordinaria es notablemente inferior que la que se obtiene para polarización extraordinaria. Por otro lado observamos que con nuestra muestra y polarización extraordinaria, podíamos alcanzar una eficiencia de difracción del 100%, punto en el que el sistema de control queda parado. Por tanto, con objeto de grabar controladamente redes con la máxima amplitud de campo de carga espacial, decidimos usar la polarización ordinaria para el grabado controlado. En esta geometría es posible medir la intensidad del haz difractado directamente. Para determinar la eficiencia de difracción grabada medimos las intensidades de los haces transmitido y difractado y utilizamos la ecuación 2.26 (primera igualdad).

La figura 9.9 muestra la dependencia angular de la eficiencia de difracción de un holograma recién grabado hasta saturación, tanto para polarización ordinaria como para extraordinaria. Para polarización ordinaria obtuvimos un pico de eficiencia $\eta = 0.87$, que corresponde a un cambio de índice de refracción de $\Delta n_o = 1.3 \times 10^{-4}$. Para la polarización extraordinaria se había superado ampliamente el cambio de índice necesario para obtener eficiencia $\eta = 1$. Nótese que cuando esto sucede el pico central empieza a bajar mientras los laterales siguen creciendo. Hemos ajustado los resultados de variación angular de la eficiencia de difracción para esta polarización con la dependencia teórica dada por la ecuación 2.35. La curva teórica se representa a trazos discontinuos. El cambio de índice de refracción obtenido con este ajuste fue de $\Delta n_e = 3.16 \times 10^{-4}$. La anomalía que aparece junto al máximo central en las medidas con polarización ordinaria será discutida más adelante.

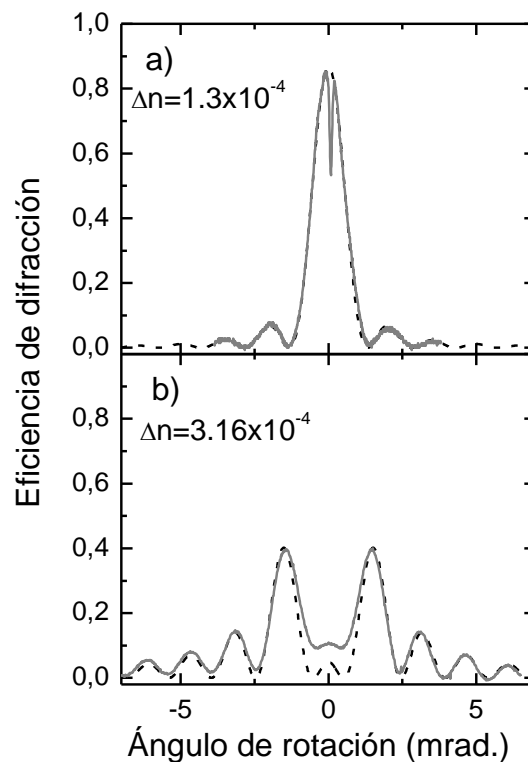


Fig. 9.9. a) La línea sólida gris muestra la variación angular de la eficiencia de difracción para luz con polarización ordinaria medida alrededor del ángulo de Bragg para un holograma grabado a temperatura ambiente en geometría transmisión. La línea negra discontinua es la dependencia teórica de la eficiencia de difracción η dada por la ecuación 2.35. b) lo mismo que a) usando luz con polarización extraordinaria para la lectura.

Tras estas medidas procedimos a fijar térmicamente el holograma. Para ello calentamos la muestra a 150 °C durante 15 minutos. A continuación revelamos con luz

blanca homogénea a temperatura ambiente. La dependencia angular de la eficiencia de difracción fijada se muestra en la figura 9.10. El cambio de índice de refracción resulta para polarización ordinaria de $\Delta n_o = 4.7 \times 10^{-5}$ y para polarización extraordinaria de $\Delta n_e = 1.2 \times 10^{-4}$.

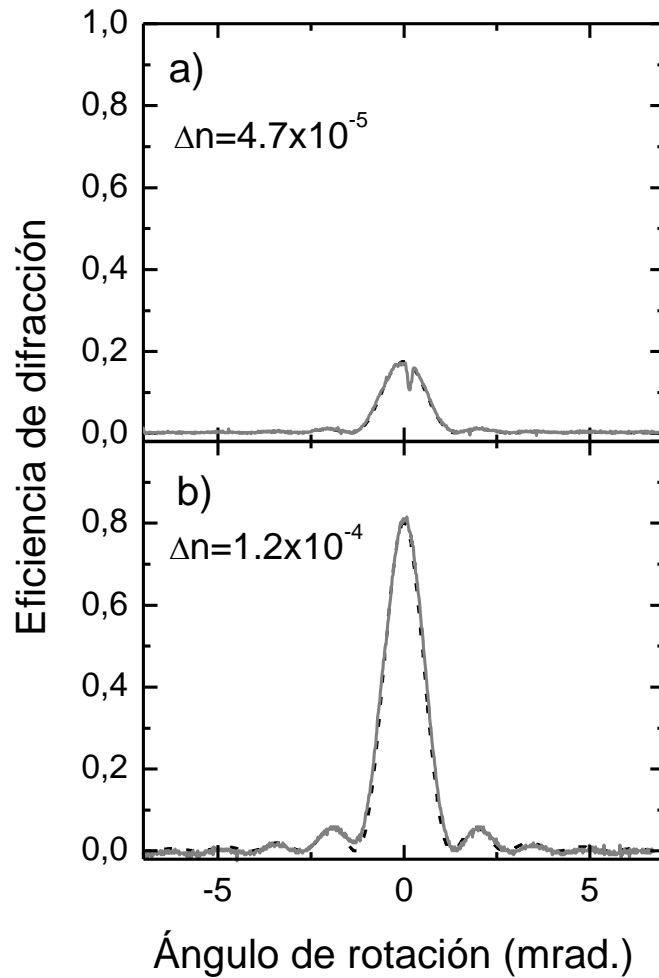


Fig. 9.10. a) La línea sólida gris es la variación angular de la eficiencia de difracción usando luz con polarización ordinaria medida alrededor del ángulo de Bragg para el holograma de la figura 9.10 tras su correspondiente fijado y revelado. La línea negra discontinua es la dependencia teórica dada por la ecuación 2.35. b) lo mismo que a) usando luz con polarización extraordinaria.

El siguiente experimento fue el fijado simultáneo con estabilización en geometría de transmisión. En este caso llegamos a obtener cambios en el índice de refracción de hasta $\Delta n_o = 2.1 \cdot 10^{-4}$ para la polarización ordinaria y $\Delta n_e = 5.1 \cdot 10^{-4}$ para la extraordinaria. La dependencia angular de la eficiencia de difracción se muestra en la figura 9.11. Se puede ver que esta dependencia es más asimétrica y con picos laterales menos definidos que en el caso anterior de grabado secuencial. En

polarización extraordinaria, debido a su alto cambio de índice de refracción la dependencia presenta un pico central más ancho y picos secundarios más intensos.

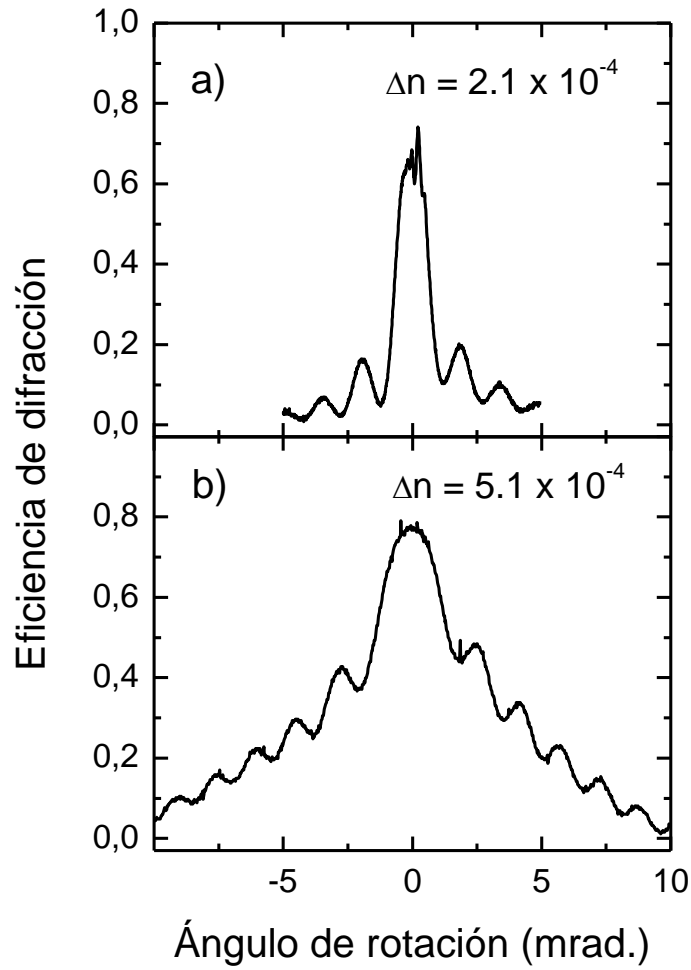


Fig. 9.11. a) Variación angular de la eficiencia de difracción alrededor del ángulo de Bragg medida usando luz con polarización ordinaria para un holograma producido por fijado simultáneo estabilizado. b) Lo mismo que a) usando luz con polarización extraordinaria.

Por ultimo realizamos un fijado doble con franjas estabilizadas. En la figura 9.12 se muestra la dependencia angular de la eficiencia de difracción. El cambio de índice de refracción es prácticamente el doble que el obtenido con un solo fijado secuencial. Ahora obtenemos $\Delta n_o = 8.7 \cdot 10^{-5}$ para polarización ordinaria y $\Delta n_e = 2.2 \cdot 10^{-4}$ para polarización extraordinaria. Nótese que el cambio para el índice extraordinario es mayor que el necesario para obtener una eficiencia de $\eta = 1$.

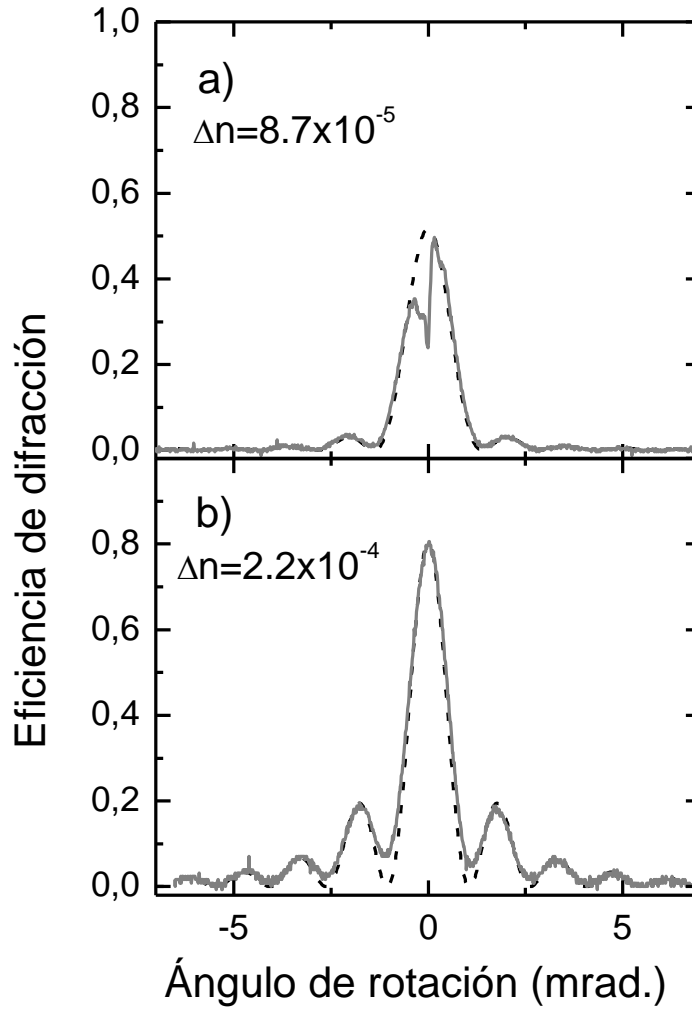


Fig. 9.12. a) La línea continua gris muestra la variación angular de la eficiencia de difracción alrededor del ángulo de Bragg medida con polarización ordinaria, para un holograma doblemente grabado, fijado y revelado como se describe en el texto. La línea negra discontinua muestra la dependencia teórica de la eficiencia de difracción η dada por la ecuación 2.35. b) Lo mismo que a) usando luz con polarización extraordinaria.

9.4.3 Medidas adicionales

Adicionalmente hemos realizado algunas medidas, aunque menos exhaustivas, usando la muestra #2 de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$ ya usada en los experimentos presentados en los capítulos 7 y 8. La evolución temporal de los armónicos durante el grabado a temperatura ambiente fue muy lenta y llegando a estabilizarse sin producir antes un máximo, como se puede ver en la figura 9.13. Esto parece indicar que se llega a la saturación antes de que comience la bajada en el primer armónico, es decir antes de que se alcance una eficiencia de $\eta = 0.5$.

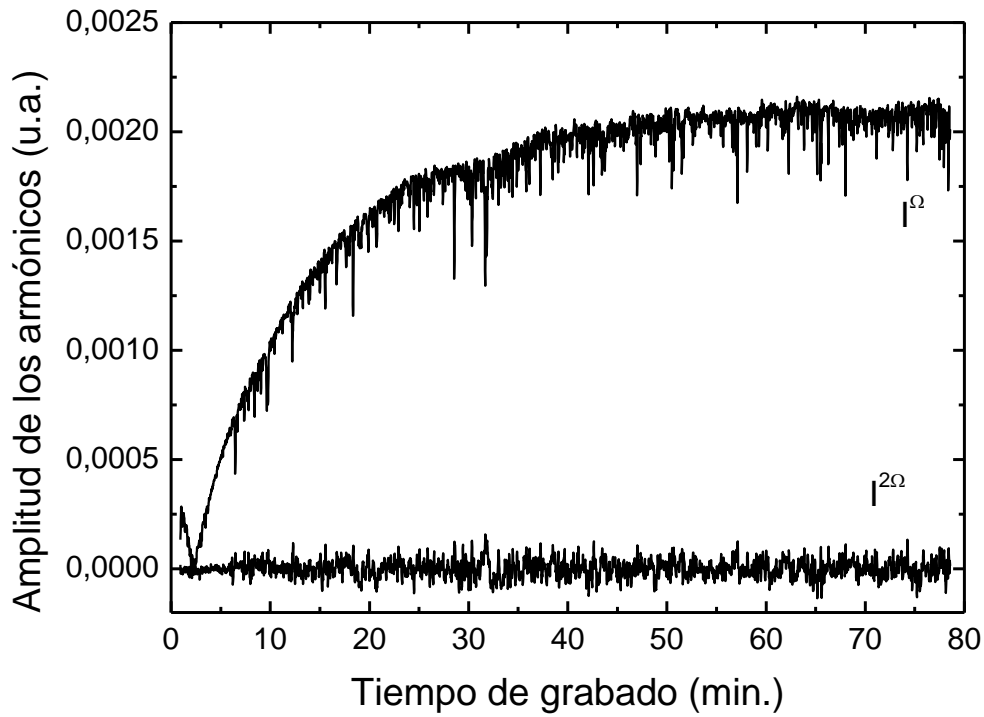


Fig. 9.13. Evolución temporal de las señales del primer (I^{Ω}) y segundo armónico ($I^{2\Omega}$) durante un fijado secuencial en geometría de transmisión en un cristal de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$. El segundo armónico fue usado como señal de error. La señal del segundo armónico está aumentada 7 veces.

Se obtuvo una eficiencia de $\eta = 0.37$ tras el grabado. La dependencia angular se muestra en la figura 9.14. Tras el proceso de fijado la eficiencia disminuyó a $\eta = 0.005$. Muy baja pero en cualquier caso un orden de magnitud mayor que la obtenida en el fijado secuencial sin estabilización en los experimentos del capítulo 7.

También realizamos con esta muestra un fijado simultáneo con estabilización activa. Conseguimos una eficiencia de difracción fijada de $\eta = 0.05$, doblando el valor conseguido en fijado simultáneo sin estabilización para la misma muestra (ver capítulo 7).

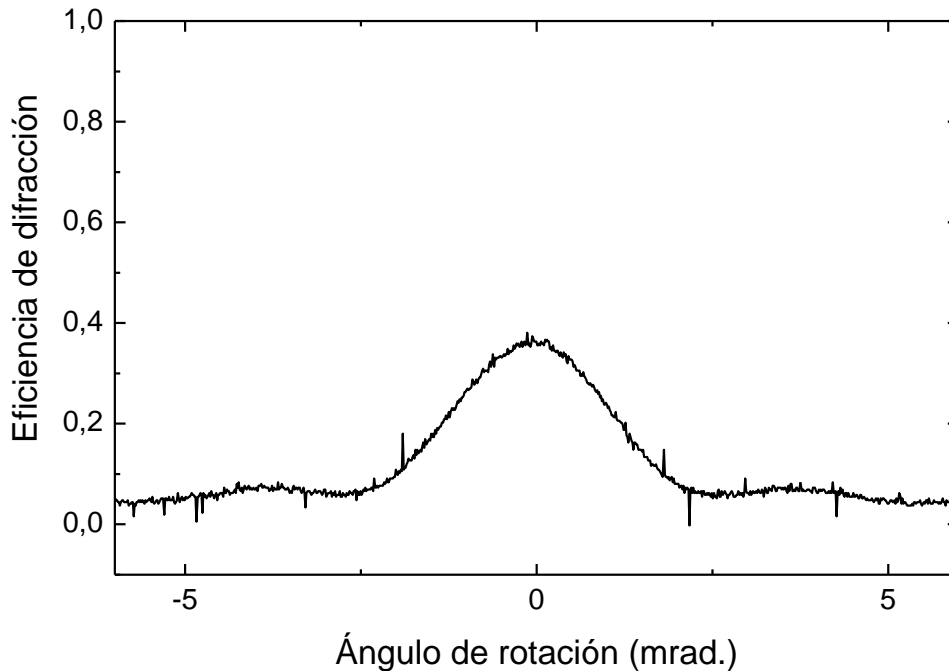


Fig. 9.14. Variación angular de la eficiencia de difracción medida alrededor del ángulo de Bragg para un holograma grabado a temperatura ambiente en geometría transmisión usando luz con polarización extraordinaria en una muestra de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$.

9.5 Discusión

La caracterización principal de un holograma de fase sin estructura (sin información) se realiza con la determinación de la amplitud de la modulación de cambio de índice de refracción. Este cambio de índice es a su vez en el material fotorrefractivos una magnitud proporcional a la amplitud del campo de carga espacial que constituye el soporte físico del holograma registrado. Por el contrario, la eficiencia de difracción no es un buen parámetro de caracterización, pues no tiene una relación lineal, ni siquiera unívoca, con las magnitudes antes mencionadas. Además, el comportamiento de la eficiencia de difracción depende de la geometría adoptada para el registro y reconstrucción del holograma. Esta dependencia se manifiesta en las expresiones teóricas, ecuaciones 2.35 y 2.36, así como en nuestros resultados experimentales. Así, en geometría de reflexión el máximo central en la dependencia angular de la eficiencia se aproxima asintóticamente a $\eta = 1$ a medida que el cambio de índice de refracción se hace cada vez mayor, al mismo tiempo que va aumentando progresivamente su anchura. Por el contrario, en geometría de transmisión el máximo

central comienza a disminuir cuando se sobrepasa el cambio de índice que corresponde por vez primera a $\eta = 1$, como se puede apreciar en las figuras 9.10-9.12. En ambas geometrías los máximos secundarios laterales van aumentando de magnitud a medida que crece el cambio de índice. Por otra parte, como es obvio, la eficiencia de difracción depende de la longitud de interacción de la luz con la red, normalmente el espesor de la muestra. Por lo tanto, y pese a ser utilizado en este sentido por un buen número de autores, la eficiencia de difracción no es realmente un parámetro adecuado para caracterizar la profundidad del grabado. Hay algunos trabajos en la literatura que muestran hologramas con una eficiencia cercana a la unidad. Nee et al. [Nee 2003] obtienen una eficiencia de difracción de 99.8% en geometría de reflexión usando un fijado simultáneo para un cristal de 20 mm de espesor. Similar valor obtienen Liu et al. [Liu 2006] con un holograma no fijado en un cristal de 15 mm de espesor. Estos últimos autores indican que el cambio de índice de refracción fue de $\Delta n_0 \approx 1.4 \cdot 10^{-4}$. Nuestros mejores resultados fueron de $\Delta n_0 \approx 1.7 \cdot 10^{-4}$ en el cristal usado en geometría de reflexión, y $\Delta n_0 \approx 2.1 \cdot 10^{-4}$ en el cristal usado en geometría de transmisión, superando los valores reportados. Hecha esta consideración pasaremos a discutir las diferentes estrategias de grabado y fijado para ambas geometrías.

El fijado secuencial es ampliamente usado para grabar hologramas debido a sus relativas ventajas. Entre ellas están el uso el mismo ángulo para el registro que para la lectura del holograma, o bien la simplicidad del montaje experimental, que elimina la necesidad de una cámara de vacío. Además, en el caso de un grabado autoestabilizado, la señal de control es relativamente intensa, con bajo ruido, y adicionalmente permite monitorizar el proceso de grabado. Su principal desventaja en el registro controlado es que el grabado se detiene cuando el campo de carga espacial es lo suficientemente alto para impedir más acumulación de carga (saturación), o cuando la eficiencia de difracción alcanza la unidad, esto último debido al sistema de control.

Nuestro grabado en geometría de reflexión es un ejemplo de llegada a la saturación. La medida de la eficiencia de difracción antes y después del grabado nos permite conocer la fracción revelada gracias a la ecuación 8.1. Para el experimento correspondiente a la figura 9.2 la fracción revelada resultó $D_r^\infty = 0.64$. De las condiciones en que se realizó el experimento se deduce el valor del campo de difusión $E_D = 1.47 \times 10^6$ V/m. Considerando además la concentración de hierro y el estado de

reducción de la muestra obtenemos un campo de saturación de $E_q = 8.7 \times 10^6$ V/m. Con los valores de estos campos y de la fracción revelada llegamos a obtener el valor del campo fotovoltaico, a partir de la ecuación 3.41. Esta ecuación nos da un campo fotovoltaico de $E_{ph} = 8.2 \times 10^6$ V/m. Una vez conocidos estos datos, podemos determinar la amplitud del campo de carga espacial en saturación, mediante la ecuación 2.17. Obtuvimos una amplitud de campo de carga espacial de $|E_s| = 2.8 \times 10^6$ V/m. El cambio de índice de refracción producido por este campo resulta ser $\Delta n_o = 1.76 \times 10^{-4}$, que produciría una eficiencia de difracción en ángulo de Bragg de $\eta = 94.8\%$. Este valor de máximo de cambio de índice se corresponde bastante bien con los valores máximos alcanzados en el grabado con nuestro sistema, que fue de $\Delta n_o = 1.65 \times 10^{-4}$. Una vez fijado se reduce a $\Delta n_o = 1.1 \times 10^{-4}$.

En geometría de transmisión nos hemos encontrado con la limitación en el registro debida al sistema de autoestabilización, ya que se llega a alcanzar una eficiencia de difracción de $\eta = 1$. Esto quiere decir que nuestro cristal admite un cambio de índice durante el grabado a temperatura ambiente superior al necesario para alcanzar dicha eficiencia. Puesto que en este caso es posible elegir entre polarizaciones, la forma óptima para conseguir la mayor amplitud de modulación del campo de carga espacial consiste en grabar usando polarización ordinaria. Así aprovechamos su coeficiente electroóptico menor que permite al sistema conseguir una mayor amplitud del campo de carga espacial para llegar a eficiencia unidad. Tras el registro del holograma, se puede usar un haz de luz con polarización extraordinaria para leer el holograma, y de esta forma conseguir el efecto de una mayor amplitud de cambio de índice de refracción extraordinario. En nuestro caso obtuvimos en el grabado con luz ordinaria un cambio de índice de $\Delta n_o = 1.3 \times 10^{-4}$, que pasa a ser de $\Delta n_e = 3.16 \times 10^{-4}$ para luz extraordinaria, y de $\Delta n_e = 1.2 \times 10^{-4}$ tras el fijado, lo que se corresponde con una eficiencia de difracción de $\eta = 0.81$. Tengamos en cuenta al comparar valores que el proceso de fijado reduce la amplitud del campo de carga espacial según el factor de fracción revelada, y por tanto el valor del cambio de índice de refracción. Este factor depende fuertemente de la impureza fotorrefractiva, su concentración y estado de reducción, así como del espaciado de franjas del holograma.

Escogiendo esos parámetros adecuadamente podemos aumentar el valor de la fracción revelada [**de Miguel 2000**].

Considerando ahora el fijado simultáneo, este tiene como principal atractivo que la profundidad del grabado no está limitado por el campo de carga espacial. El sistema de autoestabilización tampoco lo limita, ya que la eficiencia de difracción durante el grabado se mantiene en valores bajos. Por estos motivos se puede conseguir, en principio, la máxima amplitud de cambio de índice de refracción posible. No obstante este procedimiento tiene algunas desventajas: el espaciado de franjas de la red es diferente entre el grabado (a alta temperatura) y la lectura (a temperatura ambiente); el sistema es más sensible a las perturbaciones debidas al calentamiento de la muestra, por lo que se necesita en general una cámara de vacío; por último, en la autoestabilización la señal de control es comparativamente menor y más ruidosa, siendo además imposible conocer la evolución del grabado.

A pesar de las expectativas, en geometría de reflexión los resultados de fijado simultáneo no fueron los mejores entre los obtenidos con los diferentes métodos. No obstante, observamos una ligera mejora al grabar con franjas estabilizadas. Pensamos que esto fue debido a que facilitamos que las cargas protónicas compensasen más fácilmente a las cargas electrónicas, al evitar que la red electrónica fuese móvil. Que el resultado no fuera mucho mejor parece indicar que existen otros factores que afectan negativamente a este tipo de grabado. Von Bassewitz et al. [**von Bassewitz 2008**] comentan que el grabado a alta temperatura lleva a distorsiones en el frente de onda que reducen la calidad de la red. Estas distorsiones podrían explicar nuestro relativo poco éxito en el caso del grabado simultáneo. Los autores mencionados usan fibras ópticas que mantienen la polarización de la luz para conducirla a la cámara de vacío con la mínima distorsión posible. Podría ser una opción para mejorar también nuestros resultados.

En geometría de transmisión nuestro fijado simultáneo alcanzó la máxima amplitud de cambio de índice de refracción de todos nuestros experimentos. No obstante, su dependencia angular muestra un alto grado de dispersión y peor calidad del holograma, en consonancia con lo comentado en el anterior párrafo. Además los resultados fueron menos reproducibles que los realizados secuencialmente.

Nosotros hemos ensayado por vez primera un método alternativo para obtener alta eficiencia de difracción de una manera controlada. Ha consistido en fijar dos hologramas consecutivamente y realizar un solo revelado al final. Este procedimiento

posee las ventajas del registro secuencial, permitiendo además conseguir un cambio de índice de refracción mayor con el sistema de autoestabilización. Cuando se superponen dos redes holográficas de igual orientación y periodo, el cambio final en el índice de refracción depende de las posiciones relativas de las franjas de ambos hologramas, es decir del desfase. Nuestro sistema permite grabar con franjas prácticamente estacionarias lo que nos asegura el correcto posicionamiento de las franjas del segundo holograma respecto a las del primero. Así las redes están en fase y el cambio de índice resultante es máximo.

Usando esta estrategia en geometría de reflexión obtuvimos la mayor eficiencia de difracción fijada con ese cristal, un 93% para el ángulo de Bragg, prácticamente el límite del campo espacial de carga en saturación según nuestro anterior cálculo en la discusión del fijado secuencial.

En geometría de reflexión no pudimos probar si era posible conseguir efectivamente el doble de amplitud de cambio de índice de refracción por este método respecto al fijado secuencial, debido a la saturación en el grabado. El caso de geometría de transmisión tiene un mayor interés en este sentido, puesto que el cambio de índice no llega a la saturación antes de alcanzar la eficiencia de difracción unidad en el grabado. El experimento de doble grabado estabilizado en esta geometría fue exitoso. Conseguimos un holograma fijado con una amplitud de cambio de índice de aproximadamente el doble que la obtenida en los hologramas simples fijados secuencialmente. Además, en el análisis de la dependencia angular no se observó un apreciable aumento de dispersión. El método de doble fijado podría usarse con otros métodos alternativos para aumentar el cambio de índice de refracción en fijados secuenciales como el desarrollado por Freschi, donde se cambia la polarización de la luz cuando el cristal va a llegar a eficiencias cercanas a la unidad [**Freschi 2010**].

Comparando las figuras 9.11 y 9.12 se puede comprobar que el holograma fijado simultáneamente tiene mayor cambio de índice y mucha más dispersión angular que el holograma doblemente fijado. Evidentemente los hologramas con menor cambio de índice de refracción presentarán menos dispersión debida a redes parásitas o inhomogeneidades. Así que para una mejor comparación conseguimos un fijado simultáneo de aproximadamente el mismo cambio de índice que el doble fijado. Las dependencias angulares de ambos se muestran en la figura 9.15. Se puede ver como el holograma fijado simultáneamente, aunque con mucha menos dispersión que el de la figura 9.11, muestra una ligera asimetría, así como máximos secundarios con pérdida

de definición (los mínimos entre máximos son poco profundos), por efecto de una notable dispersión. El holograma doblemente fijado presenta una variación angular más simétrica y los máximos laterales más definidos, signo de una apreciable menor dispersión.

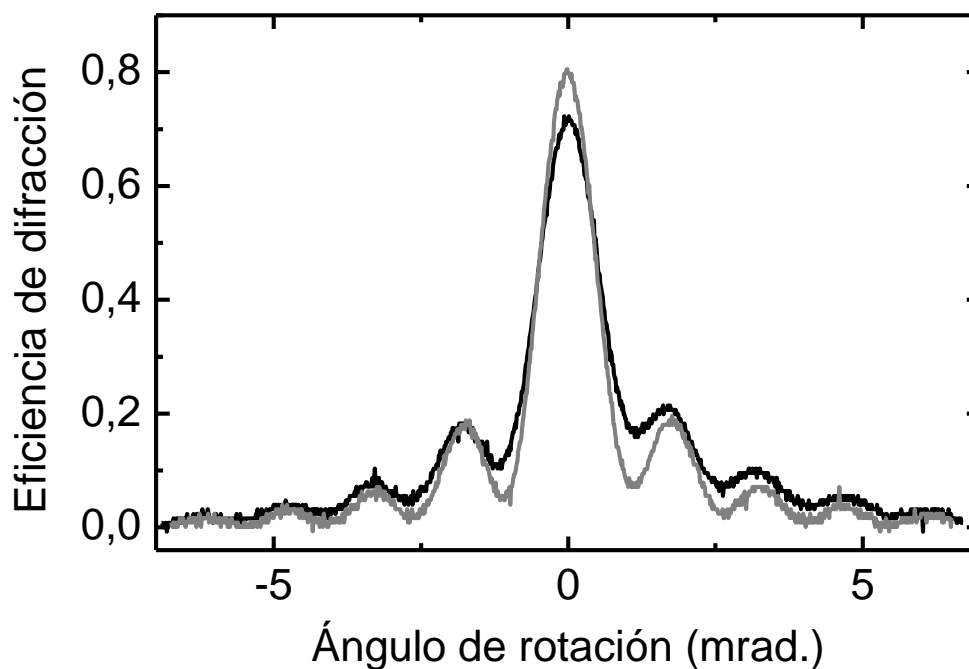


Fig. 9.15. Comparación entre las dependencias angulares de la eficiencia de difracción entre un holograma fijado simultáneamente (línea negra) y uno doblemente grabado y fijado (línea gris) de similar cambio de índice de refracción.

En las medidas de variación angular de la eficiencia de difracción con polarización ordinaria, para hologramas grabados en geometría de transmisión en muestras de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, figuras 9.9a, 9.10a, 9.11a y 9.12a, se observa una depresión en la región del máximo central que no predice la teoría. Cuando investigamos su origen observamos a simple vista que al girar la muestra una franja oscura cruzaba el haz difractado de un lado a otro causando este abrupto descenso en la intensidad. El aspecto de dicha franja podía indicarnos un origen interferencial, si bien no conseguimos determinar su procedencia. En cualquier caso podemos asegurar que no está directamente relacionado con el proceso de difracción del holograma. Esta afirmación se basa en que no se observa este efecto cuando medimos la variación angular de la difracción en las mismas redes pero con polarización extraordinaria.

En la Tabla 9.1 se presenta un resumen de nuestros resultados para geometría de reflexión. Nótese que el cristal utilizado es el mismo que ya había sido usado por

Muller et al. [Muller 1994] para producir un filtro fotorrefractivo fijado en la misma geometría. En aquella ocasión estos autores realizaron un fijado simultáneo sin estabilización, obteniendo una eficiencia de difracción máxima de $\eta = 0.32$. Nuestros resultados, usando el sistema de estabilización activa, mejoran ampliamente el resultado de Muller y colaboradores. Nuestro mejor resultado fue obtenido con el proceso de doble fijado, donde llegamos a una eficiencia de $\eta = 0.93$.

Tabla 9.1. Resumen de los valores de eficiencia de difracción, cambio de índice de refracción, anchura angular del pico central y la anchura espectral equivalente del holograma de reflexión (filtro) para todas las estrategias analizadas en esta geometría.

| # | Proceso | Control | $\eta(\%)$ | Δn ($\times 10^{-4}$) | $\Delta\theta$ (mrad) | $\Delta\lambda$ (nm) |
|---|--|---------|------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 1 | Fijado simultáneo sin control [Muller 1994] | N | 32 | | | 0.05 |
| 2 | Grabado con franjas móviles | S | 94 | 1.65 | 3.3 | 0.055 |
| 3 | #2 Fijado | | 78 | 1.1 | 2.5 | 0.042 |
| 4 | Grabado con franjas estacionarias | S | 95 | 1.76 | 3.4 | 0.057 |
| 5 | #4 Fijado | | 89 | 1.4 | 2.85 | 0.048 |
| 6 | Fijado simultáneo con franjas móviles | S | 73 | 1.0 | 2.3 | 0.038 |
| 7 | Fijado simultáneo con franjas estacionarias | S | 84 | 1.22 | 2.6 | 0.043 |
| 8 | Fijado doble con franjas móviles | S | 88 | 1.37 | 3.0 | 0.05 |
| 9 | Fijado doble con franjas estacionarias | S | 93 | 1.6 | 3.3 | 0.055 |

Debemos hacer notar aquí que en geometría de reflexión la determinación del cambio de índice se hace más difícil a medida que nos acercamos a valores de eficiencia de difracción próximos a $\eta = 1$. Esto se debe a que la eficiencia de difracción tiende asintóticamente a $\eta = 1$ conforme aumenta la amplitud del cambio de índice de refracción. A partir de ciertos valores un aumento importante en el cambio de índice produce una variación muy pequeña en la eficiencia de difracción máxima. Por otro lado la anchura angular del máximo de difracción aumenta continuamente con el cambio de índice. Esto se observa experimentalmente y lo hemos reflejado en la tabla 9.1, en la columna $\Delta\theta$, que muestra los valores de la anchura a media altura del máximo central en nuestras medidas angulares. Por tanto, la determinación del cambio

de índice para valores relativamente elevados se realiza adecuadamente ajustando la anchura del máximo de difracción.

También hay que notar que las ecuaciones de control fueron inicialmente desarrolladas para geometría de transmisión y para modulaciones pequeñas de las franjas de interferencia [Frejlich 2007]. No obstante se comprueba que también funcionan para geometría de reflexión, a pesar de que existen pequeñas diferencias [Gorkunov 2003], y para modulaciones cercanas a la unidad.

En la Tabla 9.2 se presenta un resumen de nuestros resultados en geometría de transmisión para la muestra de $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$. Los cambios de índice de refracción máximos obtenidos por otros autores mediante fijado simultáneo controlado son del orden de $\Delta n_0 = 1-1.4 \cdot 10^{-4}$ [Hukriede 1998, Nee 2003, Frejlich 2007] y $\Delta n_e = 3.1 \cdot 10^{-4}$ [Jerez 2009]. Nosotros llegamos a obtener valores de $\Delta n_0 = 2.1 \cdot 10^{-4}$ y $\Delta n_e = 5.2 \cdot 10^{-4}$ en nuestro grabado simultáneo. Nuestro doble fijado dio valores más pequeños pero cercanos a los de las referencias. Téngase en cuenta además que, en principio, nuestro método podría funcionar para múltiples secuencias de grabado y fijado con un único revelado final, dando lugar a redes con un mayor cambio en el índice de refracción. En cualquier caso, la dependencia de la fracción revelada con los dopantes y el espaciado de franjas hace esta comparación exclusivamente orientativa. Los valores podrían mejorarse con un estado de reducción adecuado en las muestras.

Tabla 9.2. Valores de cambio de índice de refracción obtenidos mediante las diferentes estrategias analizadas en geometría de transmisión.

| # | Proceso | Δn_0 ($\times 10^{-4}$) | Δn_e ($\times 10^{-4}$) |
|---|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | Grabado secuencial | 1.3 | 3.16 |
| 2 | #1 Fijado | 0.47 | 1.2 |
| 3 | Grabado simultáneo | 2.1 | 5.1 |
| 4 | Fijado doble | 0.87 | 2.2 |

El grabado con control en el cristal de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$ fue muy lento comparado con el grabado en el cristal dopado sólo con hierro, y observando la figura 9.13 podríamos decir que llegamos a la saturación. No obstante, si hacemos los mismos cálculos que hicimos en el caso de geometría de reflexión (en esta misma sección), el

crystal aún debería llegar a aproximadamente el doble de eficiencia de difracción antes de saturarse. Con la estabilización hemos conseguido una mejora en la eficiencia de difracción de un orden de magnitud respecto al grabado sin estabilización activa. En la Tabla 9.3 se resumen los resultados obtenidos para la eficiencia de difracción y su correspondiente cambio de índice.

Tabla 9.3. Comparación de los valores de eficiencia y cambio de índice de refracción para todas las estrategias analizadas en geometría de transmisión en un cristal de $\text{LiNbO}_3\text{:Zn:Fe}$.

| # | Proceso | η | Δn_e ($\times 10^{-5}$) |
|---|--------------------|--------|--------------------------------------|
| 1 | Grabado secuencial | 0.37 | 10.6 |
| 2 | #1 Fijado | 0.005 | 1.1 |
| 3 | Grabado simultáneo | 0.05 | 3.6 |

9.6 Conclusiones

Hemos realizado con éxito un nuevo sistema de autoestabilización activa para el registro de hologramas en materiales fotorrefractivos. Su principal diferencia con respecto a otros sistemas anteriormente contemplados en la literatura [Frejlich 2007] es que se trata de un sistema digital, y que su control es PID (Proporcional, Derivativo e Integral), y no exclusivamente P como los reportados. Esto otorga al sistema una mayor flexibilidad para ajustar los parámetros de control de acuerdo con el tipo de cristal y sus características. Podemos permitirnos incluso cambiar algunos parámetros, como las constantes PID, durante el propio proceso, con objeto de estudiar su influencia en el control. El sistema también permite usar una señal de error formada como combinación lineal de las amplitudes de los armónicos de la señal de control. Con ello conseguimos controlar la velocidad de las franjas de interferencia del registro hasta hacerlas prácticamente estacionarias.

Hemos usado este sistema con sus características particulares en diferentes estrategias de grabado y fijado, tanto en geometría de reflexión como en transmisión. En todos los casos se mejoró ampliamente el cambio de índice de refracción de los hologramas respecto al obtenido sin estabilización.

El fijado simultáneo dio generalmente los mayores valores de máxima amplitud de cambio de índice de refracción, llegando hasta $\Delta n_e = 5.2 \cdot 10^{-4}$, pero los hologramas resultaron ser de relativamente baja calidad, con alta dispersión y poco reproducibles.

En geometría de reflexión ni siquiera llegó a ser el método que consiguió mayor eficiencia de difracción fijada. Sin duda se ha de seguir mejorando en el fijado simultáneo estabilizado.

El fijado doble, ensayado por vez primera en este trabajo, presenta la mayoría de las ventajas de un fijado secuencial junto con un notable aumento del cambio de índice de refracción. Se ha demostrado que efectivamente, por este método nuestro sistema permite conseguir el doble de amplitud de cambio de índice de refracción respecto al fijado secuencial en geometría de transmisión. En geometría de reflexión conseguimos la mayor eficiencia de difracción con un 93%. Esto lo hace una opción muy atractiva, especialmente en cristales oxidados con alta fracción revelada.

CONCLUSIONES FINALES

Conclusiones finales

Los resultados más importantes obtenidos en este trabajo de tesis doctoral han sido los siguientes:

Hemos observado que los tratamientos térmicos realizados a los cristales de LiNbO_3 en atmósfera de vapor de agua producen dos efectos: aumentan la concentración de impureza de hidrógeno, aunque nunca muy por encima de la ya existente en el cristal recién crecido, y en segundo lugar los cristales reducidos se oxidan con este tratamiento.

Observamos que los tratamientos térmicos en vacío producen una reducción moderada, junto con una fuerte disminución del hidrógeno en las muestras mientras que en N_2/H_2 la reducción es muy fuerte y la disminución de hidrógeno moderada. Para producir hologramas fijados con elevada eficiencia de difracción y larga vida media un ligero tratamiento de reducción en vacío sería la mejor opción.

Los resultados de reducción de muestras doblemente dopadas de $\text{Mg}+\text{Fe}$ o $\text{Zn}+\text{Fe}$ apuntan a la existencia de alta proporción de hierro en posición de litio aún en cristales con alta concentración de Mg o Zn . Se observa que el hidrógeno asociado a los centros Mg_{Nb} o Zn_{Nb} se encuentra más fuertemente atrapado que en otros defectos con hidrógeno.

Hemos conseguido por vez primera hologramas fijados térmicamente en $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Fe}$, demostrando su viabilidad para guías de onda con elementos holográficos integrados. Hemos estudiado la caída térmica de estos hologramas obteniendo una energía de activación de 1.08 eV. Las eficiencias de difracción conseguidas, la energía de activación y la vida media del holograma se mostraron intermedias respecto a las conseguidas en $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ y $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Fe}$. Concluimos que el efecto del zinc es menor que el del magnesio sobre las propiedades de transporte de carga en los cristales de niobato de litio.

Las medidas del efecto de un campo eléctrico en la eficiencia de difracción han mostrado que la aplicación de un campo externo es un método efectivo para aumentar la eficiencia de difracción de un holograma fijado. Este estudio ha permitido la determinación de parámetros importantes del cristal, como el campo fotovoltaico y el número efectivo de trampas. Los valores obtenidos son consistentes con los hallados en la literatura obtenidos con medidas alternativas. Nuestros resultados parecen indicar que

los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} actúan de igual manera en el efecto fotorrefractivo, haya o no impureza inhibidora del daño óptico en el cristal.

Hemos construido con éxito un nuevo sistema de autoestabilización activa completamente digital para el registro de hologramas en materiales fotorrefractivos, con control PID. Sus características permiten una alta flexibilidad para ajustar (incluso in situ) los parámetros de control adecuados a cada tipo de cristal. Con ello conseguimos controlar la velocidad de desplazamiento de las franjas de interferencia del registro.

Hemos usado el sistema de autoestabilización para ensayar diferentes estrategias de grabado y fijado, tanto en geometría de reflexión como de transmisión. En todos los casos se mejoró ampliamente la reproducibilidad y el cambio de índice de refracción de los hologramas respecto al obtenido sin estabilización. En geometría de reflexión se consiguió una eficiencia de difracción de 93% para un filtro interferencial fotorrefractivo cuya máxima eficiencia obtenida sin control era de 33%. El fijado doble, ensayado por vez primera en este trabajo, resultó altamente exitoso. Este proceso en geometría de transmisión presenta las ventajas del fijado secuencial junto con un aumento del doble de amplitud de cambio de índice de refracción. Esto lo hace una opción muy atractiva, especialmente en cristales oxidados con alta fracción revelada.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- [**Abrahams 1966a**] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 997 (1966).
- [**Abrahams 1966b**] S. C. Abrahams, R. J. Levinstin, J.M. Reddy, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1019 (1966).
- [**Agulló-López 1988**] F. Agulló-López, C. R. Catlow, P.D. Townsend, *Point Defects in Materials* (Academic Press, NY 1988).
- [**Agulló-López 1989**] F. Agulló-López, J. M. Cabrera, *Point Defects in Lithium Niobate* (EMIS Datareview series 5, 8ª edición. INSPECT, Londres 1989).
- [**Alferness 1982**] R. C. Alferness, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **30**, 1121 (1982).
- [**Althoff 1991**] O. Althoff, A. Erdmann, L. Wiskott, P. Hertel: *Phys. Stat. Sol. (a)*. **128**, K41 (1991).
- [**Alvarez 1995**] J.V. Álvarez, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (1995).
- [**Amodei 1971**] J. J. Amodei, D. L. Staebler, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 540 (1971).
- [**Arizmendi 1980**] L. Arizmendi, J.M. Cabrera, F. Agulló-López *Ferroelectrics* **26**, 823 (1980).
- [**Arizmendi 1984**] L. Arizmendi, J. M. Cabrera, F. Agulló-López, *J. Phys. C* **17**, 515 (1984).
- [**Arizmendi 1988**] L. Arizmendi, *J. Appl. Phys.* **64**, 4654 (1988).
- [**Arizmendi 1989**] L. Arizmendi, *J. Appl. Phys.* **65**, 423 (1989).
- [**Arizmendi 1991**] L. Arizmendi, P. D. Townsend, M. Carrascosa, J. Baquedano, J. M. Cabrera, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 5399 (1991).
- [**Arizmendi 1994**] L. Arizmendi, F. Agullo-Lopez, *Mat. Res. Bulletin* **19**, 32 (1994).
- [**Arizmendi 1997**] L. Arizmendi, A. Méndez, J. V. Álvarez-Bravo, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 571 (1997).
- [**Arizmendi 1998**] L. Arizmendi, E. M. de Miguel-Sanz, M. Carrascosa, *Opt. Lett.* **23**, 960 (1998).
- [**Arizmendi 2004**] L. Arizmendi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **201**, 253 (2004).
- [**Arizmendi 2005**] L. Arizmendi, V. De Andrés, E. M. De Miguel-Sanz, M. Carrascosa, *Appl. Phys. B* **80**, 351 (2005).
- [**Arizmendi 2007**] L. Arizmendi, F. J. López-Barberá, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **86**, 105 (2007).
- [**Ashkin 1966**] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, H. J. Levinstein, K. Nassau, *Appl. Phys. Letters* **9**, **72** (1966).
- [**Aubrecht 1995**] I. Aubrecht, H. C. Ellin, A. Grunnet-Jepsen, L. Solymar, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1918 (1995).
- [**Ballman 1965**] A. A. Ballman, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 112 (1965).
- [**Baquedano 1987**] J. Baquedano, M. Carrascosa, L. Arizmendi, J. M. Cabrera, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 309 (1987).
- [**Barbastathis 1999**] G. Barbastathis, M. Balberg, D. J. Brady, *Opt. Lett.* **24**, 811 (1999).
- [**Baumann 1993**] I. Baumann, P. Rudolph, D. Krabe, R. Schalge, *J. Cryst. Growth* **128**, 903 (1993).
- [**Becker 2000**] C. Becker, T. Oesselke, J. Pandavenes, R. Ricken, K. Rochhausen, G. Schreiber, W. Sohler, H. Suche, R. Wessel, S. Balsamo, I. Montrosset, D. Sciancalepore, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **6**, 101 (2000).

- [**Benkelfat 2002**] B. E. Benkelfat, R. Ferrière, B. Wacogne, and P. Mollier, IEEE Photonics Technol. Lett. **14**, 1430 (2002).
- [**Bergman 1968**] J. G. Bergman, A. Ashkin, A. A. Ballman, J. M. Dziedzic, H. J. Levinstein, R. G. Smith, Appl. Phys. Letters **12**, 92 (1968).
- [**Bian 1997**] S. Bian, Opt. Commun. **141**, 292 (1997).
- [**Bollman 1976**] W. Bollmann, K. Schlothauer, J. Zogal, Krystall. und Technik **11**, 1327 (1976).
- [**Bollman 1977**] W. Bollmann, H.J. Stöhr, phys. stat. sol. (a) **39**, 477 (1977).
- [**Bollman 1987**] W. Bollmann, phys. stat. sol. (a) **104**, 643 (1987).
- [**Bordui 1992**] P.F. Bordui, R.G. Norwood, J. Appl. Phys. **71**, 875 (1992).
- [**Blümel 1994**] J. Blümel, E. Born, T. Metzger, J. Phys. Chem. Solids **55**, 589 (1994).
- [**Bredikhin 2000**] S. Bredikhin, S. Scharner, M. Klingler, V. Kveder, B. Red'kin, W. Weppner, J. Appl. Phys. **88**, 5687 (2000).
- [**Breer 1998**] S. Breer K. Busse, Appl. Phys. B **66**, 339 (1998).
- [**Bryan 1985**] D. A. Bryan, R. R. Rice, G. Gerson, H. E. Tomaschke, K. L. Sweeney, L. E. Halliburton, Opt. Eng. **24**, 143 (1985).
- [**Burr 2001**] G. W. Burr, C. M. Jefferson, H. Coufal, M. Jurich, J. A. Hoffnagle, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, Opt. Lett. **26**, 444 (2001).
- [**Calamiotou 2007**] M. Calamiotou, N. Chrysanthakopoulos, G. Papaioannou, J. Baruchel, J. Phys. D **102**, 352 (2007).
- [**Camlibel 1969**] I. Camlibel, J. Appl. Phys. **40**, 1690 (1969).
- [**Cabrera 1996**] J. M. Cabrera, J. Olivares, M. Carrascosa, J. Rams, R. Müller, E. Diéguez, Adv. Phys. **45**, 349 (1996).
- [**Cao 2009**] L. Cao, C. Gu, Appl. Opt. **48**, 6973 (2009).
- [**Capmany 2000**] J. Capmany, V. Bermudez, D. Callejo, J. García-Solé, E. Diéguez, Appl. Phys. Lett. **76**, 1225 (2000).
- [**Capmany 2001**] J. Capmany, D. Callejo, V. Bermúdez, E. Diéguez, D. Artigas, L. Torner, Appl. Phys. Lett. **79**, 293 (2001).
- [**Carrascosa 1988**] M. Carrascosa, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (1988).
- [**Carrascosa 1990**] M. Carrascosa, F. Agulló-López, J. Opt. Soc. Am. B **7**, 2317 (1990).
- [**Carrascosa 1996**] M. Carrascosa, F. Agulló-Lopez, Opt. Commun. **126**, 240 (1996).
- [**Carrascosa 1998**] M. Carrascosa, F. Agulló-López, Opt. Commun. **151**, 257 (1998).
- [**Carruthers 1971**] J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso, P. M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. **42**, 1846 (1971).
- [**Chen 1968**] F. S. Chen, J. T. LaMacchia, D. B. Fraser, Appl. Phys. Lett. **13**, 223 (1968).
- [**Chen 1969**] F. S. Chen, J. Appl. Phys. **40**, 3389 (1969).
- [**Cheng 1997**] N. Cheng, B. Swedek, P. N. Prasad, Appl. Phys. Lett. **71**, 1828 (1997).
- [**Chiou 1992**] A.E.T. Chiou, P. Yeh, Appl. Opt. **31**, 5536 (1992).
- [**Chou 1999**] M. H. Chou, I. Brener, M. M. Frejer, E. E. Chaban, S. B. Christman, IEEE Photonics Technol. Lett. **11**, 653 (1999).
- [**Chow 1974**] K. Chow, H. G. McKnight, L. R. Rothrock, Mat. Res. Bull. **9**, 1067 (1974).
- [**Clark 1973**] M. G. Clark, F. J. DiSalvo, A. M. Glass, G. E. Peterson, J. Chern. Phys. **59**, 6209 (1973).
- [**Cook 2001**] G. Cook, J. P. Duignan, D. C. Jones, Opt. Commun. **192**, 393 (2001).
- [**Cronin-Goulomb 1987**] M. Cronin-Golomb, *Digest of Topical Meeting on Photorefractive materials, effects and devices*, (Optical Society of America, Washington D.C., 1987).

- [Das 2001] B. K. Das, H. Suche, W. Sohler, Appl. Phys. B **73**, 439 (2001).
- [de Miguel-Sanz 2000] E. M. de Miguel-Sanz, M. Tebaldi, S. Granieri, N. Bolognini, L. Arizmendi, Appl. Phys. B **70**, 279 (2000).
- [de Miguel-Sanz 2002] E.M. de Miguel-Sanz, M. Carrascosa, L. Arizmendi, Phys. Rev. B. **65**, 165101 (2002).
- [de Miguel-Sanz 2002b] E.M. de Miguel-Sanz, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2002).
- [Dischler 1974] B. Dischler, J. R. Herrington, A. Rauber, Solid State Commun. **14**, 1233 (1974).
- [Dischler 1975] B. Dischler, A. Rauber, Solid State Commun. **17**, 953 (1975).
- [Domenech 2002] M. Domenech, R. E. DiPaolo, G. Lifante, and F. Cussó, phys. stat. sol. (a) **192**, 135 (2002).
- [Donnerberg 1989] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, O. F. Schirmer, Phys. Rev. B **40**, 11909 (1989).
- [Donnerberg 1991] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, O. F. Schirmer, Phys. Rev. B **44**, 4877 (1991).
- [Dos Santos 1988] P. A. M. dos Santos, L. Cescato, J. Frejlich, Opt. Lett. **13**, 1014 (1988).
- [Esteban 1979] F. Esteban, Anales de la Física **75**, 203 (1979).
- [Fedulov 1965] S. A. Fedulov, Z. D. Shapiro, P. B. Ladyvzhenskii, Kristallografiia **10**, 268 (1965).
- [Feng 1993] X.Q. Feng, Y.B. Tang, J. Phys., Condens. Matter **5**, 2423 (1993).
- [Feinberg 1980] J. Feinberg, Opt. Lett. **5**, 330 (1980).
- [Festl 1982] H.G. Festl, P. Hertel, E. Kratzig, R. von Baltz, phys. stat. sol. (b) **113**, 157 (1982).
- [Fisher 1983] R. A. Fisher, *Optical Phase Conjugation* (Academic Press, New York, 1983).
- [Frejlich 2007] J. Frejlich, *Photorefractive Materials, Fundamental Concepts, Holographic recording and Materials Characterization* (John Wiley & Sons, Inc. USA 2007).
- [Freschi 1995] A. A. Freschi, J. Frejlich, Opt. Lett. **20**, 635 (1995).
- [Freschi 1995] A. A. Freschi, Appl. Phys. B **99**, 487 (2010).
- [Fridkin 1979] V. M. Fridkin, R. M. Magomadov, JETP Lett. **30**, 686 (1979).
- [García-Cabañes 1987] A. García-Cabañes, L. Arizmendi, J.M. Cabrera, F. Agulló-López, Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. **15**, 131 (1987).
- [Glass 1974] A. M. Glass, D. Von der Linde, T. J. Negran, Appl. Phys. Lett. **25**, 233 (1974).
- [Glass 1975] A. M. Glass, D. Von der Linde, D. H. Auston, T. J. Negran, J. Elec. Mat. **4**, 915 (1975).
- [Glass 1978] A. M. Glass, Opt. Eng. **17**, 470 (1978) .
- [Gorkunov 2003] M. Gorkunov, B. Sturman, M. Luennemann, K. Buse, Appl. Phys. B **77**, 43 (2003).
- [Gunter 1982] P. Günter, Phys. Rep. **93**, 199 (1982).
- [Gunter 1988] P. Gunter, J. P. Huignard, *Photorefractive Materials and their Applications I*, (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [Hafid 1986] L. Hafid, F. M. Michel-Calandini, J. Phys. C **19**, 2907 (1986) .
- [Hamel de Montchenault 1987] G. Hamel de Montchenault, B. Loiseaux, J. P. Huignard, Appl. Phys. Lett. **50**, 1794 (1987).
- [Hamelin 1998] N. Hamelin, Y. T. Chow, J. Mod. Opt. **45**, 2125 (1998).
- [Heaton 1985] JM Heaton, L. Solymar, Opt. Acta **32**, 397 (1985).

- [**Hempplemann 1995**] U. Hempplemann, H. Herrmann, G. Mrozynski, V. Reimann, and W. Sholer, *J. Lightwave Technol.* **13**, 1750 (1995).
- [**Herrington 1973**] J.R. Herrington, B. Dischler, A. Räuber, J. Schneider, *Solid State Commun.* **12**, 351 (1973).
- [**Heanue 1996**] J. F. Heanue, M. C. Bashaw, A. J. Daiber, R. Snyder, L. Hesselink, *Opt. Lett.* **21**, 1615 (1996).
- [**Hodgson 1987**] E. R. Hodgson, F. Agulló-López, *Solid State Commun.* **64**, 965 (1987).
- [**Hong 1995**] J. H. Hong, I. McMichael, T. Y. Chang, W. Christian, E. G. Paek, *Opt. Eng.* **34**, 2193 (1995).
- [**Horowitz 1991**] M. Horowitz, D. Kligler, B. Fischer, *J. Opt. Soc. Am. B* **8**, 2204 (1991).
- [**Huignard 1981**] J. P. Huignard, A. Marrakchi, *Opt. Lett.* **6**, 622 (1981).
- [**Huignard 1981b**] J.P. Huignard, A. Marrakchi, *Optics Comm.* **38**, 249 (1981).
- [**Huignard 1982**] J. P. Huignard, B. Ledu, *Opt. Lett.* **7**, 310 (1982).
- [**Hukriede 1998**] J. Hukriede, D. Kip, E. Krätzig, *Appl. Phys. B* **66**, 333 (1998).
- [**Hukriede 2003**] J. Hukriede, D. Runde, D. Kip, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R1 (2003).
- [**Iyi 1992**] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura, *J. Solid State Chem.* **101**, 340 (1992).
- [**Jackel 1982**] L. Jackel, C. E. Rice, and J. J. Veselka, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 607 (1982).
- [**Jerez 2009**] V. Jerez, I. de Oliveira, and J. Frejlich, *J. Appl. Phys.* **106**, 063116 (2009).
- [**Jermann 1992**] F. Jermann, E. Krätzig, *Appl. Phys. A* **55**, 114 (1992).
- [**Jermann 1993**] F. Jermann, J. Otten, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 2085 (1993).
- [**Jhans 1986**] H. Jhans, J. M. Honig, and C. N. R. Rao, *J. Phys. C: Solid State* **19**, 3649 (1986).
- [**Jovanovic 1987**] A. Jovanovic, S. Kapphan, M. Wöhlecke, *Cryst. Lattice Defects Amorph. Mater.* **15**, 137 (1987).
- [**Juppe 1986**] S. Juppe, O. F. Schirmer, *Phys. Lett. A* **117**, 150 (1986).
- [**Kar-Roy 1992**] A. Kar-Roy, and C. S. Tsai, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **4**, 731 (1992).
- [**Kintaka 1996**] K. Kintaka, M. Fujimura, T. Suhara, H. Nishihara, *J. Lightwave Technol.* **14**, 462 (1996).
- [**Kip 1993**] D. Kip, B. Gather, H. Bendig, E. Krätzig, *Phys. Stat. Sol. (a)* **139**, 241 (1993).
- [**Kirillov 1991**] D. Kirillov J. Feinberg, *Opt. Lett.* **16**, 1520 (1991).
- [**Kitamura 1992**] K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kirnura, T. Hayashi, *Journal of Crystal Growth* **116**, 327 (1992).
- [**Klauer 1992**] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan, *Phys. Rev. B* **45**, 2786 (1992).
- [**Kogelnik 1969**] H. Kogelnik, *Bell System Tech. J.* **48**, 2909 (1969).
- [**Kokanyan 2002**] E. P. Kokanyan, V. G. Babajanyan, G. G. Demirkhanyan, J. B. Gruber, S. Erdel, *J. Appl. Phys.* **92**, 1544 (2002).
- [**Kong 2007**] Y. Kong, S. Liu, Y. Zhao, H. Liu, S. Chen, J. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 081908 (2007).
- [**Koppitz 1987**] J. Koppitz, O. F. Schirmer, A. I. Kuznetsov, *Europhys. Lett.* **4**, 1055 (1987).
- [**Kovacs 1984**] L. Kovacs, V. Szalay, R. Capelletti, *Solid State Commun.* **52**, 1029 (1984).
- [**Kovács 1990**] L. Kovács, Zs. Szaller, I. Cravero, I. Földvari, C. Zaldo, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 417 (1990).

- [Kovacs 1991] L. Kovács, M. Wöhlecke, A. Jovanović, K. Polgár, S. Kapphan, J. Phys. Chem. Solids **52**, 797 (1991).
- [Kukhtarev 1979] N. K. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vinetskii, Ferroelectrics **22**, 949 (1979).
- [Kurz 1977] H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Engelmann, U. Gonser, B. Dischler, A. Rauber, Appl. Phys. **12**, 355 (1977).
- [Kushibiki 1991] J. Kushibiki, H. Takahashi, T. Kobayashi, N. Chubachi, Appl. Phys. Lett. **58**, 2622 (1991).
- [Lerner 1968] P. Lerner, C. Legras, J. P. Dumas, J. Crystal Growth **3**, 231 (1968).
- [Leyva 1991] V. Leyva, A. Agranat, A. Yariv, Opt. Lett. **16**, 554 (1991).
- [Leyva 1994] V. Leyva, G. A. Rakuljic, B. O'Conner, Appl. Phys. Lett. **65**, 1079 (1994).
- [Leyva 1995] V. Leyva, D. Engin, X. Tong, A. Yariv, A. Agranat, Opt. Lett. **20**, 1319 (1995).
- [Limeres 2000] J. Limeres, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (2000).
- [Liu 2006] Y. Liu, K. Kitamura, S. Takekawa, M. Nakamura, H. Hatano, Jap. J. Appl. Phys. **45**, 6667 (2006).
- [Lu 2003] M. Lu, B.N. Makarenko, Y.Z. Hu, J.W. Rabalais, J. Chem. Phys. **118**(6), 2873 (2003).
- [Lu 2008] Baoliang Lu, Jiayue Xu, Xinhua Li, Guoxin Qian, Zongren Xia. Journal: J. Alloys Compd, **449**, 1-2, 224 (2008).
- [Macquigg 1977] D. R. MacQuigg, Appl. Opt. **16**, 1380 (1977).
- [Malovichko 1993] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, M. Wöhlecke, Appl. Phys. A **56**, 103 (1993).
- [Mamedov 1984] A. M. Mamedov, Opt. Spectrosc. **56**, 1049 (1984).
- [Margariños 1985] J. R. Magarinos, D. J. Coleman, Opt. Eng. **24**, 769 (1985).
- [Margariños 1987] J. R. Magarinos, D. J. Coleman, Appl. Opt. **26**, 2575 (1987).
- [Marrakchi 1988] A. Marrakchi, Appl. Phys. Lett. **53**, 8 (1988).
- [Marrakchi 1991] A. Marrakchi and W. M. Hubbard, Opt. Lett. **16**, 417 (1991).
- [Montemezzani 1993] G. Montemezzani, P. Rogin, M. Zgonik, P. Günter, Opt. Lett. **18**, 171 (1993).
- [Montenegro 2008] R. Montenegro, A. A. Freschi, J. Frejlich, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **10**, 104006 (2008).
- [Muller 1992] R. Müller, L. Arizmendi, M. Carrascosa, J. M. Cabrera, Appl. Phys. Lett. **60**, 3212 (1992).
- [Muller 1994] R.R. Müller, M. T. Santos, L. Arizmendi, J. M. Cabrera, J. Phys. D, Appl. Phys. **27**, 241 (1994).
- [Myers 1995] L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Frejer, R. L. Byer, W. R. Bosemberg, J. W. Pierce, J. Opt. Soc. Am. B **12**, 2102 (1995).
- [Nassau 1966] K. Nassau, H. J. Levinstein, G. M. Loiacono: J. Phys. Chem. Solids **27**, 983 (1966).
- [Nee 2003] I. Nee, O. Beyer, M. Muller, K. Buse, J. Opt. Soc. Am. B **20**, 1593 (2003).
- [Nevado 2001] R. Nevado y G. Lifante, Appl. Phys. A **72** (6), 725 (2001).
- [Neumann 1967] D. B. Neumann, H. W. Rose, Appl. Opt. **6**, 1097 (1967).
- [Nye 1985] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1985).
- [O'Bryan 1985] H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, C. D. Brandle, J. Am. Ceram. Soc. **68**, 493 (1985).
- [Oliveira 2004] I. de Oliveira, J. Frejlich, L. Arizmendi, M. Carrascosa, Opt. Commun. **229**, 371 (2004).

- [**Oliveira 2005**] I. de Oliveira, J. Frejlich, L. Arizmendi, M. Carrascosa, *Opt. Commun.* **247**, 39 (2005).
- [**Orlowski 1978**] R. Orlowski, E. Krätzig, *Solid State Commun.* **27**, 1351 (1978).
- [**Pareja 1984**] R. Pareja, R. Gonzalez & M.A. Pedrosa, *Phys. Status Solidi (a)* **84**, 179 (1984).
- [**Pauliat 1991**] G. Pauliat, G. Roosen, *Int. Opt. Comp.* **2**, 271 (1991).
- [**Pedersen 1999**] H.C. Pedersen, P.M. Johansen, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1185 (1999).
- [**Petrov 1997**] K.P. Petrov, S. Waltman, E.J. Dlugokencky, M.A. Arbore, M.M. Fejer, F.K. Tittel, L.W. Hollberg: *Appl. Phys. B* **64**, 567 (1997).
- [**Phillips 1972**] W. Phillips, J. J. Amodei, D. L. Staebler, *RCA Rev.* **33**, 94 (1972).
- [**Polgár 1997**] K. Polgár, A. Peter, L. Kovács, G. Corradi, Zs. Szaller, *J. Cryst. Growth* **177**, 211 (1997).
- [**Psaltis 1990**] D. Psaltis, D. Brady, X.G. Gu, S. Lin, *Nature* **343**, 325 (1990).
- [**Raüber 1978**] A. Rauber, *Chemistry and Physics of Lithium Niobate*, (ed. North-Holland, Amsterdam, 1978).
- [**Ritcher 1989**] R. Richter, T. Bremer, P. Hertel, E. Kratzig, *Phys. Status Solidi (a)* **114**, 765 (1989).
- [**Rojo 1997**] J. C. Rojo, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (1997).
- [**Rossner 1989**] W. Rossner, B. Grabmaier, W. Wersing, *Ferroelectrics* **93**, 57 (1989).
- [**Runde 2007**] D. Runde, S. Brunken, S. Breuer, D. Kip, *Appl. Phys. B* **88**, 83 (2007).
- [**Safaryan 1999**] F. P. Safaryan, R. S. Feigelson, A. M. Petrosyan, *J. Appl. Phys.* **85**, 8079 (1999).
- [**Sanz 1989**] J. A. Sanz. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (1989).
- [**Schirmer 1987**] O. F. Schirmer, S. Juppe and J. Koppitz, *Cryst. Latt. Defects Amorph. Mater.* **16**, 353 (1987).
- [**Schirmer 1991**] O.F. Schirmer, O. Thiemann, M. Wöhlecke, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 185 (1991).
- [**Serrano 1996**] E. Serrano, M. Carrascosa, F. Agulló-López, *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 2587 (1996).
- [**Serrano 2000**] M. D. Serrano, V. Bermudez, L. Arizmendi, E. Dieguez, *J. of Cryst. Growth* **210**, 670 (2000).
- [**Smith 1968**] R. G. Smith, D. B. Fraser, R. T. Denton, T. C. Rich, *J. Appl. Phys.* **39**, 4600 (1968).
- [**Smyth 1983**] D. M. Smyth, *Ferroelectrics* **50**, 93 (1983).
- [**Sommerfeldt 1988**] R. Sommerfeldt, L. Holtmann, E. Krätzig, and B. C. Grabmaier, *Phys. Status Solidi A* **106**, 89 (1988).
- [**Stepanov 1982**] S. I. Stepanov, W. Kulikov, M. P. Petrov, *Opt. Commun.* **44**, 19 (1982).
- [**Sturman 1993**] B.I. Sturman, M. Mann, J. Otten, K.H. Ringhofer: *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 1919 (1993).
- [**Sturman 1995**] B.I. Sturman, E. Shamonina, M. Mann, K.H. Ringhofer, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1642 (1995).
- [**Sturman 1998**] B. I. Sturman, M. Carrascosa, F. Agullo-Lopez, J. Limeres, *Phys. Rev. B* **57**, 12792 (1998).
- [**Sugak 2007**] D. Sugak, Ya. Zhydachevskii, Yu. Sugak, O. Buryy, S. Ubizskii, I. Solskii, M. Schrader, K.-D. Becker, *J. Phys., Condens. Matter* **19**, 086211 (2007).
- [**Svaasand 1974**] L. O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakben, A. P. Grand, *J. Cryst. Growth* **22**, 230 (1974).
- [**Sweeney 1983**] K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 336 (1983).

- [**Tong 1997**] X.L. Tong, A. Yariv, M. Zhang, A.J. Agranat, R. Hofmeister, V. Leyva, Appl. Phys. Lett. **70**, 2241 (1997).
- [**Tsai 1985**] C. S. Tsai, D. Y. Zang, P. Le, Appl. Phys. Lett. **47**, 549 (1985).
- [**Tsai 1992**] C. S. Tsai, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **39**, 529 (1992).
- [**Tymktski 1985**] J. K. Tymktski, R. C. Powell, J. Opt Soc. Am. B **2**, 440 (1985).
- [**Volk 1990**] T. R. Volk, V. I. Pryalkin, and N. M. Rubinina, Opt. Lett. **15**, 996 (1990).
- [**Volk 1994**] T. R. Volk, N. Rubinina, M. Wöhlecke, J. Opt. Soc. Am. B **11**, 1681 (1994).
- [**Volk 2001**] T. R. Volk, B. Maximov, T. Chernaya, N. Rubinina, M. Wöhlecke, V. Simonov, Appl. Phys. B **72**, 647 (2001).
- [**Volk 2008**] T. R. Volk, M. Wohlecke, *Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching* (Springer Series in Materials Science, Berlin, 2008)
- [**von Bassewitz 2008**] J. P. von Bassewitz, I. de Oliveira, and J. Frejlich, Appl. Opt. **47**, 5315 (2008).
- [**von der Linde 1975**] D. von der Linde, AM Glass, Appl. Phys. **8**, 85 (1975).
- [**Vormann 1981**] H. Vormann, G. Weber, S. Kapphan, E. Krätzig, Solid State Commun. **40**, 543 (1981).
- [**Weis 1985**] R. S. Weis, T.K. Gaylord, Appl. Phys A **37**, 191 (1985).
- [**Wesner 2001**] M. Wesner, C. Herden, D. Kip, Appl. Phys. B **72**, 733 (2001).
- [**Wilkinson 1993**] A. P. Wilkinson. A. K. Cheetham, R. H. Jarman, J. Appl. Phys. **74**, 3080 (1993).
- [**Wooten 2000**] E. L. Wooten, K. M. Kissa, A. Yi-Yan, E. J. Murphy, D. A. Lafaw, P. F. Hallemeier, D. Maak, D. V. Attanasio, D. J. Fritz, G. J. McBrien, and D. E. Bossi, IEEE J. Sel. Top. Quantum. Electron. **6**, 69 (2000).
- [**Xie 1991**] C. Xie, M. Itoh, K. Kuroda, I. Ogura, Opt. Commun. **82**, 544 (1991).
- [**Yamamoto 1992**] J. K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa, M. Sato, Appl. Phys. Lett. **61**, 2156 (1992).
- [**Yariv 1980**] A. Yariv, P. Yeh, *Optical Waves in Crystals* (Wiley, New York, 1980).
- [**Yariv 1996**] A. Yariv, S. S. Orlov, G. A. Rakuljic, J. Opt. Soc. Am. B **13**, 2513 (1996).
- [**Zhang 2001**] Y. Zhang, Y. H. Xu, M. H. Li, Y. Q. Zhao, J. Cryst. Growth **233**, 537 (2001).
- [**Zheng 2003**] W. Zheng, N. Zhang, L. Zhao, and Y. Xu, Opt Commun **227**, 259 (2003).
- [**Zotov 1994**] N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, E. Born, J. Phys. Chem. Solids **55**, 145 (1994).

APÉNDICE: PROGRAMA DE CONTROL PID PARA AUTOESTABILIZACIÓN ACTIVA

Apéndice: Programa de control PID para autoestabilización activa

En este apéndice se presenta el programa de control PID del sistema de autoestabilización. Se trata de un programa realizado íntegramente por nosotros en Visual Basic. En la figura A1 se muestra la pantalla principal de control, que presenta las casillas para introducción de datos iniciales, así como las casillas donde el programa presenta los resultados de cada bucle de control. En el área central azul durante la ejecución del programa se muestra una gráfica con la evolución de los dos primeros armónicos de la señal de control.

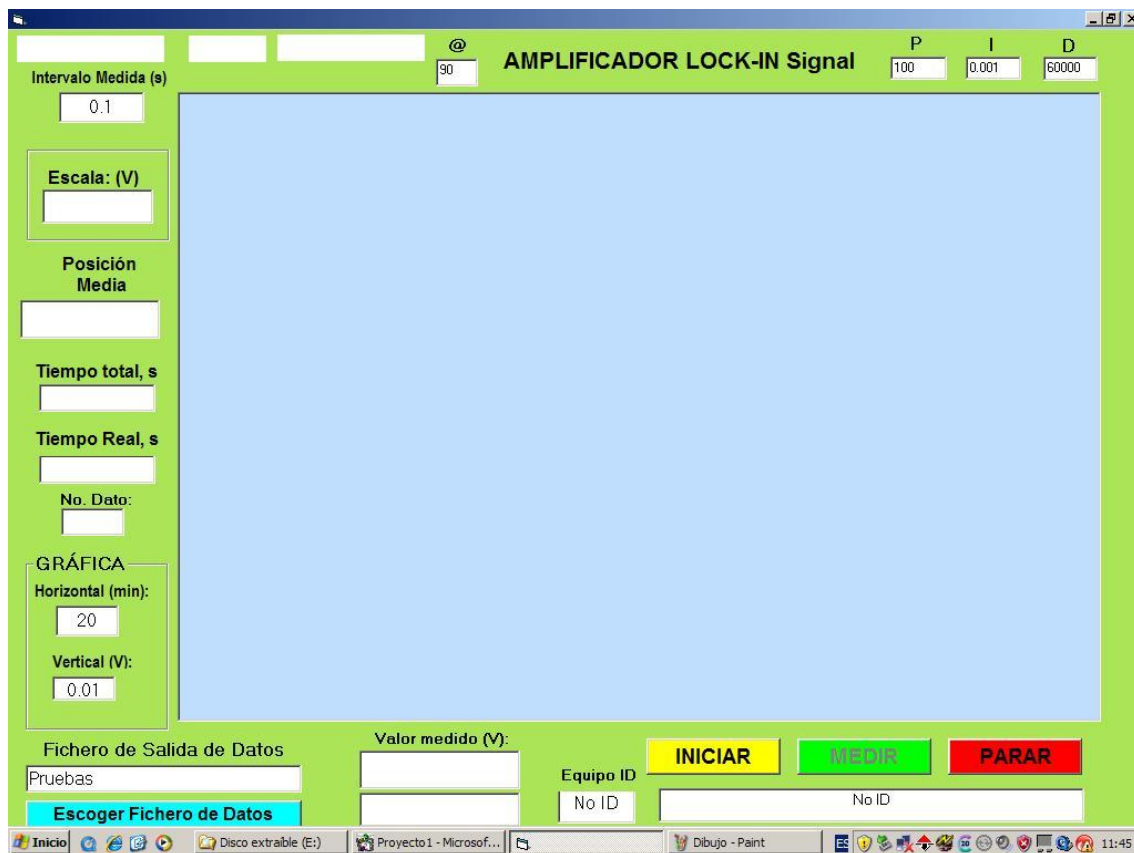


Fig. A1: Interfaz de control del programa

El código del programa es el siguiente:

```
'with the Option Explicit statement, VB will help catch typing errors
Option Explicit

Dim defrm As Long           'Session to Default Resource Manager
Dim vi As Long              'Session to instrument Lock-in
Dim vi1 As Long             'Session to instrument Generator
Dim Dato As Single: Dim Dato2 As Single
Dim Datosuma As Single: Dim Datosuma2 As Single
```

```

Dim strRes As String * 200      'Fixed length string to hold results
Dim Escala As Single
Dim M: Dim FicheroDatos: Dim x: Dim K: Dim I As Integer
Dim Escalas(1 To 24) As Single 'Definimos un vector con los distintos valores para las
escalas
Dim Maximo(1 To 24) As Single 'Definimos un vector con valores máximos de cada ganancia
Dim Minimo(1 To 24) As Single 'Definimos un vector con valores mínimos para el cambio de
ganancia
Dim Tiempo_total: Dim Tiempo_cero: Dim Nueva_escala$: Dim Punto As Single
Dim Escala_actual$: Dim PIDE$: Dim ESCAMAX$: Dim Esca As Integer: Dim Pide2$
Dim Escala_horizontal: Dim Tiempo_real
Dim EnFase: Dim EnCuadratura: Dim Fase: Dim Fas$
Dim Frecuencia$: Dim Auto_sens$: Dim ANS$: Dim ANS2$: Dim SB As Integer
Dim Filtro_red$: Dim Un_armonico$: Dim Dos_armonico$: Dim Armonico_1$: Dim Armonico_2$:
Dim Auto_escala$
Dim Status_Byte: Dim Resultado As Byte: Dim Valor: Dim Punto_Medio: Dim Freq: Dim Ampl
'Variables para PID
Public Proporcional As Double: Public Integ As Double: Public Deriv As Double
Dim SetPoint: Dim Cambio: Dim GainPro: Dim Error: Dim LastIntegral: Dim Integral
Dim GainInt: Dim DeltaT: Dim LastError: Dim LastLastError: Dim Derivada: Dim GainDer
Dim posn As Long: Dim Desfase: Dim Desvio

```

```

'-----
Sub PID()          'Rutina de CONTROL
    Desfase = Text5.Text
    Desvio = (Dato * Cos(Desfase * 3.14159265 / 180)) + (Dato2 * 7.28 * Sin(Desfase *
3.14159265 / 180))
    Error = (Desvio - SetPoint)          'Factor proporcional
    Integral = LastIntegral + (LastError + LastError) * 2.5 * DeltaT 'Factor
integral
    Derivada = (Error - LastError) / (5 * DeltaT) 'Factor derivada
    GainPro = Proporcional
    GainInt = Integ
    GainDer = Deriv
    Cambio = (GainPro * Error) + (GainInt * Integral) + (GainDer * Derivada)
    LastLastError = LastError          'Actualiza
    LastError = Error                  'Actualiza
    LastIntegral = Integral            'Actualiza
    Punto_Medio = Punto_Medio + Cambio 'Hace la CORRECCIÓN
    If Punto_Medio > 10 Then Punto_Medio = 0 'Limita Valores
    If Punto_Medio < -10 Then Punto_Medio = 0 'Punto_Medio = 0
    Label19.Caption = Cambio
    Label22.Caption = Error
    Label23.Caption = Integral
    Label24.Caption = Derivada
    Call vivPrintf(vi1, "VOLT:OFFS " + Str$(Punto_Medio) + Chr$(10), 0) 'Desplaza offset
End Sub
'-----

```

```

Sub Arranca()
'-----
'----- Comandos para el Lock-In -----
'-----
Filtro_red$ = "LF 3 1" + Chr$(10) 'Filtra 50 y 100 Hz
Dos_armonico$ = "REFMODE 1" + Chr$(10) 'Modo doble
Armonico_1$ = "REFN1 1" + Chr$(10) 'Indica el armonico 1
Armonico_2$ = "REFN2 2" + Chr$(10) 'Indica el armonico 2
Escala_actual$ = "SEN2." + Chr$(10) 'Petición de la escala actual
PIDE$ = "X1." + Chr$(10) 'Petición de medida X1
Pide2$ = "X2." + Chr$(10) 'Petición de medida X2
ESCAMAX$ = "SEN26" + Chr$(10) 'Pone la escala mas alta
                                'en el lock-in
Status_Byte = "ST" + Chr$(10) 'Pide Status
Freq = 1000: Ampl = 0.3
'-----
'----- Inicialización de la comunicación con el lock-in -----
'-----
'Open the default resource manager session
Call viOpenDefaultRM(defrm)
'Open the session to the resource
"GPIB0::12::INSTR" is the address string for SR-lock-in device
Call viOpen(defrm, "GPIB0::12::INSTR", 0, 0, vi)
'Initialize device virtualinstrument vi, with a Reset
Call vivPrintf(vi, "ADF1" + Chr$(10), 0) 'PONE VALORES POR DEFECTO
'Pide ID del equipo PARA COMPROBAR QUE HAY COMUNICACIÓN
Call vivPrintf(vi, "ID" + Chr$(10), 0)
Status_Bit0
Status_Bit7
'Read the results as a string, strRes.

```

```

Call vivScanf(vi, "%t", strRes)
Label3.Caption = Val(strRes) 'Pone status en la casilla

'-----
'----- Sesión del generador -----
'-----

'Open the session to the resource Generador por USB
Call viOpen(defrm, "Generador", 0, 0, vi1)
'Pide ID del equipo PARA COMPROBAR QUE HAY COMUNICACIÓN
Call vivPrintf(vi1, "*IDN?" + Chr$(10), 0)
'Read the results as a string, strRes.
Call vivScanf(vi1, "%t", strRes)
Call vivPrintf(vi1, "OUTP:LOAD INF" + Chr$(10), 0) 'Habilita la salida
Call vivPrintf(vi1, "OUTP ON" + Chr$(10), 0) 'Habilita la salida
Label13.Caption = strRes 'Pone identificación en la casilla
'Pone en blanco el display, más rápido
Call vivPrintf(vi1, "APPL:SIN " + Str$(Freq) + ", " + Str$(Ampl) + ", 0" + Chr$(10),
0)

'-----
'----- 'Pide que se coloque en la escala menos sensible para empezar
'-----
Call vivPrintf(vi, "VMODE 1" + Chr$(10), 0)
Status_Bit0
Call vivPrintf(vi, "FET 1" + Chr$(10), 0) 'Modo de voltaje de entrada FET
Status_Bit0
Call vivPrintf(vi, "AUTOMATIC 1" + Chr$(10), 0) 'Ganancia AC Automática ON
Status_Bit0
Call vivPrintf(vi, "FLOAT 0" + Chr$(10), 0) 'Protección de entrada directamente a
tierra
Status_Bit0
Call vivPrintf(vi, Filtro_red$, 0) 'filtro de red ON
Status_Bit0
Call vivPrintf(vi, "SYNC 0" + Chr$(10), 0) 'Constante de tiempo síncrona, ie,
múltiplo de la frecuencia (bueno para bajas frecuencias) OFF
Status_Bit0
Call vivPrintf(vi, Dos_armonico$, 0) 'modo doble armónico
Status_Bit0
Call vivPrintf(vi, Armonico_1$, 0) '1º armónico en señal 1
Status_Bit0
Call vivPrintf(vi, Armonico_2$, 0) '2º armónico en señal 2
Status_Bit0
Call vivPrintf(vi, "IE 2" + Chr$(10), 0) 'Referencia en modo externo por panel
frontal
Status_Bit0
Call vivPrintf(vi, Armonico_1$, 0) '1º armónico en señal 1
Status_Bit0
Call vivPrintf(vi, Armonico_2$, 0) '2º armónico en señal 2
Status_Bit0
'-----
'GainPro = 600:GainDer = 300: GainInt = 0.00001 'Ganancias PID
Proportional = Text1.Text
Integ = Text3.Text
Deriv = Text6.Text
LastIntegral = 0: LastError = 0: LastLastError = 0 'Valores iniciales
Cambio = 0
'-----
'-----
Timer1.Interval = Val(Text2.Text) * 1000 'Establecer el intervalo de medida en
milisegundos.
DeltaT = Timer1.Interval
Tiempo_total = 0 ' variable para acumular el tiempo
Tiempo_cero = Timer ' Origen de tiempo para el archivo de medidas
End Sub

'+++++
'-----
'----- Rutina de inicio del programa -----
'-----

Private Sub Iniciar_Click()
Punto_Medio = 0
Arranca 'Realiza los pasos iniciales
Picture1.AutoRedraw = True 'Dibuja la gráfica por primera vez
Grafica
Start.Enabled = True
Iniciar.Enabled = False
Iniciar.Visible = False
End Sub

'-----
'----- Rutina de arranque del programa -----
'-----

```



```

Private Sub Start_Click()
    Start.Visible = False      'Oculta boton de arranque
    Estop.Enabled = True      'Permite boton parada
    Estop.Visible = True      'Hace visible boton parada
    M = 0                      'Contador de datos medidos
    I = 0                      'Contador del bucle de medidas
    Datosuma = Datosuma2 = 0
    Call vivPrintf(vi, "AQN1" + Chr$(10), 0)    'Ajusta la fase de la señal 1 para
que x1 sea máxima
    Status_Bit0
    Call vivPrintf(vi, "AQN2" + Chr$(10), 0)    'Ajusta la fase de la señal 2 para
que x2 sea máxima
    Status_Bit0
    SetPoint = 0
    Timer1.Enabled = True      'Habilita el contador de tiempo que arranca la medida
en este momento
    Estop.SetFocus
End Sub

'--- Deja cambiar la constante de proporcionalidad
Private Sub Text1_Change()
    If (Text1.Text = "") Then
        Proporcional = 0
    Else
        Proporcional = Text1.Text
    End If
End Sub

'----- Deja cambiar la constante de integración
Private Sub Text3_Change()
    If (Text3.Text = "") Then
        Integ = 0
    Else
        Integ = Text3.Text
    End If
End Sub

'---- Deja cambiar la constante de derivada
Private Sub Text6_Change()
    If (Text6.Text = "") Then
        Deriv = 0
    Else
        Deriv = Text6.Text
    End If
End Sub

'---- Deja cambiar el desfase
Private Sub Text5_Change()
    If (Text5.Text = "") Then
        Desfase = 0
    Else
        Desfase = Text5.Text
    End If
End Sub

'----- Envía a medida cada vez que se cumple el tiempo -----
Private Sub Timer1_timer()
    Tiempo_total = Tiempo_total + (Timer1.Interval / 1000)    'Tiempo total teórico
    Tiempo_total = Format(Tiempo_total, "###00.0")
    Label2.Caption = Tiempo_total    'Este tiempo se usa
para los eventos
    Medida
End Sub

'----- Rutina de medida -----
Private Sub Medida()
    ANS$ = Space$(30)      'Espacio para meter respuesta
    ANS2$ = Space$(30)     'Espacio para meter respuesta
    Call vivPrintf(vi, PIDE$, 0)
    Status_Bit0
    Status_Bit7
    Call vivSscanf(vi, "%t", ANS$)    'Recibe el valor medido en Ans$
    Call vivPrintf(vi, PIDE2$, 0)
    Status_Bit0
    Status_Bit7
    Call vivSscanf(vi, "%t", ANS2$)    'Recibe el valor medido en Ans2$
    Toma el tiempo lo más cerca posible de la medida

```

```

        Tiempo_real = Timer - Tiempo_cero                                'Tiempo transcurrido
para almacenar
        Tiempo_real = Format(Tiempo_real, "####00.0")
        Label11.Caption = Tiempo_real
'-----
'-- Procesa el resultado de la medida en las variables Dato y Dato2 --
'-----
        posn = InStr(ANS$, String(1, 0))
        If (posn > 0) Then
            ANS$ = Left(ANS$, posn - 1)
        End If
        Dato = Val(ANS$)          'Dato es el valor obtenido
        ReadOut.Caption = Dato
'-----
        posn = InStr(ANS2$, String(1, 0))
        If (posn > 0) Then
            ANS2$ = Left(ANS2$, posn - 1)
        End If
        Dato2 = Val(ANS2$)        'Dato2 es el valor obtenido
        Label18.Caption = Dato2
'-----
'----- Pide la escala actual -----
'-----
        Call vivPrintf(vi, Escala_actual$, 0)
        Status_Bit0
        Status_Bit7
        Call viVScanf(vi, "%t", ANS$) 'Recibe el valor de escala medido en Ans$
        ANS$ = Left$(ANS$, 8)
        Escala = Val(ANS$)
        Text8.Text = Escala
'----- Acumula suma de datos -----
        Datosuma = Datosuma + Dato
        Datosuma2 = Datosuma2 + Dato2
'-----
'----- Hacemos bucle para promediar 5 datos -----
'-----
        I = I + 1
        If I > 4 Then
            M = M + 1          'Indicador del número de dato
            Label12.Caption = M
            Dato = Datosuma / 5: Dato2 = Datosuma2 / 5
            Procesa
            Datosuma = 0: Datosuma2 = 0: Dato = 0: Dato2 = 0: I = 0
        End If
    End Sub
'----- Termina medida datos -----
'-----
'----- Representa, graba y corrige posición media piezo (PID) -----
'-----
Private Sub Procesa()
'----- Proceso de representación gráfica de los datos. -----
'-----
        Punto = 500 + Desvio * 1000 / Escala          'Dato escalado de 0 a
1000 en su escala
        Escala_horizontal = Val(Text4.Text) 'Escala horizontal en min.
        x = M * Timer1.Interval / (60 * Escala_horizontal) 'Coordenada x para el punto
        while x > 1000 'Renueva la gráfica cuando se pasa el valor
            x = x - 1000
            Picture1.Cls
            Grafica
        wend
        Picture1.Line -(x, Punto), &HFF&          'Dibuja línea desde el punto anterior
'-----
'----- Proceso de grabado de los datos en un fichero -----
'----- PONER TAMBIEN EL TIEMPO REAL -----
        Open FicheroDatos For Append As #1
        Print #1, Tiempo_real, Dato, Desvio, Punto_Medio
        Close #1
'-----
        PID          'Hace la corrección
End Sub

Private Sub Grafica()
'*****
'***** Crea escala y dibuja ejes *****
'** Es una gráfica de 1000 x 1000 puntos en un marco de 1200 x 1200 **
'*****

```

```

Picture1.Scale (-100, 1100)-((1100, -100)) 'Crea la escala del gráfico 1200 x
1200
'DIBUJA EJE Y
Picture1.Line (0, -10)-(0, 250) '1er tramo
Picture1.Line (10, 250)-(-10, 250) '1er tic
Picture1.Line (0, 250)-(0, 500) '2do tramo
Picture1.Line (10, 500)-(-10, 500) '2do tic
Picture1.Line (0, 500)-(0, 750) '3er tramo
Picture1.Line (10, 750)-(-10, 750) '3er tic
Picture1.Line (0, 750)-(0, 1000) '4to tramo
Picture1.Line (10, 1000)-(-10, 1000) '4to tic
'Pone leyendas en el eje
Picture1.CurrentX = (-50 - (TextWidth("0.0")) / 2)
Picture1.CurrentY = TextHeight("0.0")
Picture1.Print "-1.0"
Picture1.CurrentX = (-50 - (TextWidth("0.5")) / 2)
Picture1.CurrentY = 500 + TextHeight("0.5")
Picture1.Print "0.0"
Picture1.CurrentX = (-50 - (TextWidth("1.0")) / 2)
Picture1.CurrentY = 1000 + TextHeight("1.0")
Picture1.Print "1.0"
'DIBUJO EJE X
Picture1.Line (-10, 0)-(250, 0) '1er tramo
Picture1.Line (250, 10)-(250, -10) '1er tic
Picture1.Line (250, 0)-(500, 0) '2do tramo
Picture1.Line (500, 10)-(500, -10) '2do tic
Picture1.Line (500, 0)-(750, 0) '3er tramo
Picture1.Line (750, 10)-(750, -10) '3er tic
Picture1.Line (750, 0)-(1000, 0) '4to tramo
Picture1.Line (1000, 10)-(1000, -10) '4to tic
'Pone leyendas en el eje x
Picture1.CurrentX = (0 - TextWidth("0.0")) / 2
Picture1.CurrentY = (-30 - (TextHeight("0") / 2))
Picture1.Print "0.0"
Picture1.CurrentX = (500 - (TextWidth(Str(Val(Text4.Text) / 2)) / 2))
Picture1.CurrentY = (-30 - (TextHeight(Str(Val(Text4.Text) / 2)) / 2))
Picture1.Print (Text4.Text / 2)
Picture1.CurrentX = (1000 - (TextWidth(Text4.Text + " min") / 2))
Picture1.CurrentY = (-30 - (TextHeight(Text4.Text) / 2))
Picture1.Print Text4.Text + " min"
'LINEAS GUIA VERTICALES Y HORIZONTALES
Picture1.DrawStyle = 3
Picture1.Line (0, 250)-(1000, 250)
Picture1.Line (0, 500)-(1000, 500)
Picture1.Line (0, 750)-(1000, 750)
Picture1.Line (0, 1000)-(1000, 1000)
Picture1.Line (250, 0)-(250, 1000)
Picture1.Line (500, 0)-(500, 1000)
Picture1.Line (750, 0)-(750, 1000)
Picture1.Line (1000, 0)-(1000, 1000)
Picture1.CurrentX = 0: Picture1.CurrentY = 500 'Pone punto inicial para la
traza
Picture1.DrawStyle = 0
End Sub

Private Sub Estop_Click()
'Initialize device virtualinstrument vi, with a Reset
Call vivPrintf(vi, "ADF 1" + Chr$(10), 0)
Call vivPrintf(vil, "*RST" + Chr$(10), 0) 'Envia Reset al generador
'Close the vi session and the resource manager session
Call viclose(vi)
Call viclose(vil)
Call viclose(defrm)
End Sub
End Sub

'-----
'----- Boton para poner el fichero de datos -----
'-----
Private Sub Command1_Click()
'Establecer CancelError a True
CommonDialog1.CancelError = True
On Error GoTo ErrHandler
'Establecer los indicadores
CommonDialog1.Flags = cdIOFNHideReadOnly
CommonDialog1.Flags = cdIOFNCreatePrompt
CommonDialog1.Flags = cdIOFNOverwritePrompt
CommonDialog1.Flags = cdIOFNLongNames
CommonDialog1.DialogTitle = "Fichero de salida de Datos"
'Establecer los filtros
CommonDialog1.Filter = "Todos los archivos (*.*)|*.dat|Archivos de datos" & _
"(*.dat)|*.dat"
'Especificar el filtro predeterminado
CommonDialog1.FilterIndex = 2

```

```

' Presentar el cuadro de diálogo Abrir
CommonDialog1.ShowSave
FicheroDatos = CommonDialog1.filename
Label16.Caption = Right(FicheroDatos, 35)
Exit Sub
ErrHandler:
' El usuario ha hecho clic en el botón Cancelar
Exit Sub
End Sub

```

```

Sub Status_Bit0()
'-----
'---- Comprueba el bit0 (Comando completado)
'-----
SB = 1
while (SB And 1)
Call viReadSTB(vi, SB) 'pide SB
wend
'-----
End Sub

```

```

Sub Status_Bit7()
'-----
'---- Comprueba el bit7 (Datos Disponibles)
'-----
SB = 1
while (SB And 128)
Call viReadSTB(vi, SB) 'pide SB
wend
'-----
End Sub

```

```

'-----
'-----
'-----

```